



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Preparação e caracterização de nanopartículas de
Prata em meio aquoso e orgânico, com impregnação
em borrachas de silicone contendo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄]
para fins antimicrobiano**

Gabriela Gava Sonai

Prof. Dr. César Vitório Franco

Orientador

Florianópolis, junho de 2008.

GABRIELA GAVA SONAI

**Preparação e caracterização de nanopartículas de
Prata em meio aquoso e orgânico, com impregnação
em borrachas de silicone contendo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄]
para fins antimicrobiano**

Relatório da disciplina QMC 5510
apresentado ao curso de Química da
Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de Bacharel em
Química.

Orientador: Prof. Dr. César Vítório Franco.

Florianópolis, junho de 2008.

GABRIELA GAVA SONAI

**Preparação e caracterização de nanopartículas de
Prata em meio aquoso e orgânico, com impregnação
em borrachas de silicone contendo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄]
para fins antimicrobiano**

Relatório da disciplina QMC 5510
aprovado pela banca examinadora para a
obtenção do Grau de Bacharel em
Química, no curso de Química da
Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, junho de 2008.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. César Vitório Franco

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza

Prof. Dr. Nito Ângelo Debacher

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.”

Albert Einstein

*“Dedico este trabalho a meus pais,
Maria Goreti Gava Sonai e Pedro Elcio Sonai.”*

Agradecimentos

O desenvolvimento deste trabalho não teria sido possível sem a colaboração de um grande número de pessoas, a qual gostaria de agradecer:

A Deus em primeiro lugar, por toda a proteção e por sempre ter iluminado meu caminho mesmo nos momentos mais difíceis;

Ao Prof. Dr. César Vítório Franco, pela orientação e oportunidade de trabalhar nesta área, que me proporcionou um enorme amadurecimento pessoal e profissional;

Aos meus pais, Maria Goreti e Pedro, aos meus irmãos, André e Fernanda, pelo amor e apoio em todas as minhas decisões;

A minha avó Anita Sachet Gava, pelos conselhos valiosos e orações milagrosas ao longo desses quatro anos de universidade;

Aos colegas do LabSIN/LEC: Danilo, Denise, Joanna, Raphael, Rodrigo e Walter, pelo ótimo ambiente de trabalho, cooperação e amizade;

Aos amigos do curso de Química, especialmente à Mariana, Marli, Patrícia e Raquel, pela amizade e pelos momentos divertidos. E também ao Rodrigo B. pela ajuda nas análises térmicas;

As amigas e colegas de apartamento: Clenia e Sabrina, pela ajuda e conselhos para a elaboração deste trabalho;

Aos professores do Departamento de Química – UFSC, que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho e para minha formação;

Aos funcionários do Centro de Microscopia Eletrônica – UFSC, em especial ao Prof. Dr. Alexandre Da Cas Viegas e ao João Batista Graciosa, pela grande ajuda, receptividade e paciência;

Ao Prof. Dr. Marcos Marques de Silva Paula, a toda sua equipe do Laboratório de Síntese de Complexos Multifuncionais – Unesc e a Prof^a. Dr^a. Tatiana Barrichelo do Laboratório de Fisiopatologia – Unesc, pelas análises microbiológicas realizadas;

Ao Prof. Dr. Ademir Neves por ter cedido seu laboratório e à Dr^a. Rosely Peralta, pela ajuda nas análises UV-Vis;

A Marly da Silveira Soldi, pelas análises Térmicas e ajuda na discussão dos resultados;

A Dr^a. Rosilene L. Dutra, Doutoranda Karen Segala e ao Eric M. N de Oliveira.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e desenvolvimento (CNPq) pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

Lista de Siglas, Símbolos e Abreviaturas	iii
Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas	vii
RESUMO	viii

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO	1
---------------------	---

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Nanopartículas Metálicas	3
2.1.1 Ação atimicrobiana dos íons prata.....	4
2.2 Nanocompósitos Poliméricos.....	9
2.3 Polímeros.....	9
2.3.1 Classificação de polímeros	10
2.3.2 Borracha de silicone	11
2.3.3 Polímero-metal	13

CAPÍTULO III

3. OBJETIVOS.....	14
3.1 Objetivos Gerais	14
3.2 Objetivos Específicos.....	14

CAPÍTULO IV

4. METODOLOGIA: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	15
4.1 Materiais	15
4.1.1 Equipamentos.....	15
4.1.2 Reagentes	15
4.1.3 Microorganismos	16
4.2 Métodos	17
4.2.1 Preparação do complexo <i>trans</i> -[RuCl ₂ (vpy) ₄]	17
4.2.2 Preparação de AgNPs aquosas.....	17

4.2.3	<i>Preparação de AgNPs orgânicas</i>	18
4.2.4	<i>Preparação da borracha de silicone com trans-[RuCl₂(vpy)₄]</i> ...	18
4.2.5	<i>Impregnação de AgNPs na borracha de silicone</i>	19
4.3	Preparação das amostras	19
4.3.1	<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	19
4.3.2	<i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	19
4.3.3	<i>Análises térmicas</i>	20
4.3.4	<i>Estudos microbiológicos</i>	20
4.4	Técnicas de Estudo	21
4.4.1	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	21
4.4.2	<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	22
4.4.3	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	22
4.4.4	<i>Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)</i>	23
 CAPÍTULO V		
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1	<i>Complexo trans-[RuCl₂(vpy)₄]</i>	25
5.1.1	<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	25
5.2	<i>Nanopartículas de Prata</i>	26
5.2.1	<i>Estudo da Transferência de Fase por Espectroscopia UV-Vis</i> ..	26
5.2.2	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	34
5.3	<i>Borracha de silicone com trans-[RuCl₂(vpy)₄]</i>	36
5.3.1	<i>Análises termogravimétricas (TGA)</i>	37
5.3.2	<i>Estudos microbiológicos</i>	38
 CAPÍTULO VI		
6.	CONCLUSÃO	40
 CAPÍTULO VII		
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

Lista de Siglas, Símbolos e Abreviaturas

NPs	Nanopartículas
AgNPs	Nanopartículas de prata
PVA	Álcool Polivinílico
PGA	Ácido Poliglutamato de sódio
DDAC	<i>Dimethyldioctadecylammonium chloride</i>
RTV	<i>Room Vulcanizing Temperature</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TGA	Termogravimetria
Vpy	4-Vinilpiridina
EDX	<i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i>

Lista de Figuras

CAPÍTULO II

1.	Ilustração da oscilação <i>plasmom</i> ressonante para partículas metálicas de dimensões nanométricas [16].....	4
2.	Ilustração do efeito do íon prata em células de microorganismos [15].....	5
3.	Resultado antimicrobiano para nanopartículas de prata [5].....	6
4.	Espectro UV-Vis de nanopartículas de prata [22].....	7
5.	Estrutura química do 12C-2NH ₂ , onde o grupo R=12C [24].....	8
6.	Esquema ilustrativo da interação de 12C-2NH ₂ interagindo com a superfície das AgNPs em diferentes concentrações. (a) baixa concentração de 12C-2NH ₂ . (b) concentração moderada de 12C-2NH ₂ . (c) alta concentração de 12C-2NH ₂ [24].....	9

CAPÍTULO IV

7.	Imagem do balão contendo o precursor azul de rutênio da síntese do complexo <i>trans</i> -[RuCl ₂ (vpy) ₄].....	17
8.	Representação do método de preparação de amostra para MET [44].....	20
9.	Esquema de curvas termogravimétricas típicas: (A) única perda de massa e (B) várias perdas de massa [4].....	21
10.	(a) e (b) Esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão [44].....	23

CAPÍTULO V

11.	Estrutura do complexo <i>trans</i> -[RuCl ₂ (vpy) ₄] [38,39].....	25
12.	Espectro de absorção do complexo <i>trans</i> -[RuCl ₂ (vpy) ₄] [39].....	26
13.	Espectro de absorção UV-vis AgNPs diluída em meio aquoso.....	27
14.	Estruturas dos estabilizantes. (a) Íon citrato [51]; (b) Oleilamina [52].....	27
15.	Esquema proposto para o processo de transferência de fase [53].....	28
16.	Imagens da transferência de fase de AgNPs em meio aquoso. Antes (a) e depois (b) da adição da oleilamina.....	29
17.	Imagens da transferência de fase de AgNPs em éter etílico. Antes da adição do agente de transferência de fase em (a) e depois da adição do agente de transferência de fase e pouca agitação em (b). Algum tempo depois em (c) e (d).....	29
18.	Espectro de absorção Uv-vis AgNPs extraídas para tolueno.....	31
19.	Imagens das emulsões extraídas em Tolueno. A relação de oleilamina: Ag(0) é 1: 5 em (a), 2: 1 em (b), 10:1 em (c) e 100:1 em (d).....	31
20.	Espectro de absorção Uv-vis AgNPs orgânicas extraídas para éter etílico	32
21.	Imagens das emulsões extraídas em Éter Etílico. A relação de oleilamina : Ag(0) é 1: 5 em (a), 2: 1 em (b), 10:1 em (c) e 100:1 em (d)..	32
22.	Teste solubilidade das AgNPs em vários solventes.....	34
23.	Micrografias de MET de AgNPs em meio aquoso.....	34
24.	Micrografias de MET de AgNPs em tolueno.....	35

25.	Análise de EDX de AgNPs em meio aquoso.....	36
26.	Reação de degradação da borracha de silicone [55].....	37
27.	(a) Curvas termogravimétricas e (b) Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para borracha de silicone pura, borracha de silicone com complexo <i>trans</i> -[RuCl ₂ (vpy) ₄]e borracha de silicone com complexo <i>trans</i> -[RuCl ₂ (vpy) ₄] e AgNPs.....	38
28.	Teste microbiológico com borracha de silicone contendo o complexo <i>trans</i> -[RuCl ₂ (vpy) ₄] e impregnadas com AgNPs, usando os microorganismos <i>S. aureus</i> ATCC 6538 em (a) e <i>E. coli</i> ATCC 25922 em (b).....	39

Lista de Tabelas

CAPÍTULO II

1.	Características dos tipos de plásticos.....	11
-----------	---	-----------

CAPÍTULO IV

2.	Equipamentos utilizados.....	15
3.	Reagentes e solventes utilizados para os experimentos.....	16
4.	Microorganismos utilizados para os experimentos microbiológicos.....	16
5.	Materiais usados nos meios de cultura para os experimentos microbiológicos.....	16

RESUMO

Neste trabalho foi aperfeiçoada a preparação e caracterização de nanopartículas de prata metálicas em escala ampliada na fase aquosa, seguida da extração para meio orgânico. Posteriormente essas nanopartículas foram impregnadas em borracha de silicone, contendo o complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄].

As nanopartículas de prata em fase aquosa foram preparadas por redução química usando o borohidreto de sódio (NaBH₄) como redutor e citrato de sódio como estabilizante. Para a obtenção de nanopartículas de prata em meio orgânico foi utilizado um agente de transferência de fase contendo grupo amino em sua estrutura.

A caracterização das nanopartículas foi realizada por espectroscopia UV-Vis e microscopia de transmissão eletrônica (MET). As propriedades térmicas do nanocompósito feito a partir da borracha de silicone foram analisadas por termogravimetria (TGA).

Estudos microbiológicos também foram feitos para comprovar a atividade antimicrobiana do polímero. Foram utilizados os microorganismos *Escherichia coli* (ATCC-25922) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) e os meios de cultura MacConkey e Muller & Hynton. A atividade microbiológica da borracha de silicone impregnada com nanopartículas de prata foi confirmada pela formação de um halo de inibição ao redor da amostra analisada.

Palavras-chave: nanopartículas de prata, borracha de silicone, complexo de rutênio, agente anti-séptico, agente de transferência de fase.

1. INTRODUÇÃO

A incessante busca por novos conhecimentos e o competitivo mercado mundial vem fazendo com que a nanociência se destaque como promessa para uma próxima revolução tecnológica [1].

A consequência do desenvolvimento da nanociência é o fortalecimento da nanotecnologia, que visa tanto à criação quanto a manipulação e exploração de materiais em escala nanométrica. Para um melhor entendimento desta tecnologia é preciso entender a escala em que atua (o nanômetro ou 10^{-9}m). Como comparação, o diâmetro de um fio de cabelo humano é 100.000 vezes maior que um nanômetro [2].

Na literatura são encontrados muitos estudos sobre a preparação de diversos tipos de nanomateriais como: nanopartículas, nanofios, nanocompósitos e nanotubos. Nanocompósitos de matriz polimérica também vem recebendo destaque devido às propriedades especiais. Esses novos nanomateriais possuem excepcionais propriedades elétricas, mecânicas, ópticas e magnéticas [2-4].

Atualmente, podem ser encontrados no mercado mundial, vários produtos nanotecnológicos. Na área da saúde, por exemplo, estão sendo desenvolvidos materiais nanoencapsulados visando melhorar a biodisponibilidade dos fármacos, bem como o controle da cinética de liberação e estabilidade [2].

A prata possui atividade antimicrobiana conhecida há muito tempo. Com um conseqüente aumento da área superficial, devido à diminuição dos tamanhos das partículas, sua característica antimicrobiana se torna mais efetiva [5].

Nanopartículas de prata estão sendo incorporadas em muitos materiais poliméricos, têxteis, resinas, cerâmicas, entre outros, conferindo propriedades antimicrobianas. Alguns produtos já são comercializados no mercado nacional, como a geladeira *Silver Nano* da *Samsung* [6], que possui as paredes internas e elementos de filtro impregnados por AgNPs, os quais propiciam um ambiente

protegido contra bactérias e promove uma conservação mais efetiva dos alimentos [6,7].

A importância da nanotecnologia para nosso bem estar está fora de discussão, porém seu potencial impacto ainda precisa ser totalmente estudado. Nos últimos cinco anos o número de artigos ou de trabalhos em andamento sobre nanotoxicologia tem aumentado exponencialmente. No entanto, ainda não é possível tirar uma conclusão definitiva sobre como as nanopartículas interagem com os sistemas biológicos [8]. No presente trabalho, foram aperfeiçoados os métodos para preparação de nanopartículas de prata em meio aquoso seguida da extração em meio orgânico.

Posteriormente essas nanopartículas em meio orgânico foram impregnadas em borrachas de silicone contendo o complexo de rutênio, sintetizado e caracterizado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Síntese Inorgânica e Nanocompósitos – LabSIN, tendo como líder o Prof. Dr. César Vitorio Franco. Os estudos microbiológicos foram feitos para avaliar ação antimicrobiana dos materiais impregnados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanopartículas Metálicas

Metais em escala nanométrica têm sido considerados interessantes devido ao seu potencial de aplicação em vários campos da indústria incluindo óptica, eletrônica, catálise, sensores e outros [9,10].

Nanopartículas metálicas podem ser preparadas por diversos métodos. Sua estabilidade, tamanho e propriedades são dependentes do método de síntese utilizado. Alguns dos métodos estudados são: redução eletroquímica, decomposição térmica, deposição vapor-metal, redução química, entre outros. No entanto, a técnica mais simples e versátil é a redução química [9,11,12].

Nas rotas de síntese baseadas quimicamente, a produção de nanopartículas metálicas trata da redução de um átomo metálico carregado positivamente. Para controlar o tamanho e prevenir aglomerações das partículas usam-se ligantes e/ou polímeros, que formam uma camada protetora [11,13, 14].

Vários tipos de materiais podem ser utilizados como estabilizantes de NPs metálicas como, por exemplo: polímeros, surfactantes, moléculas contendo grupos terminais $-SH$, $-CN$, $-P(C_6H_5)_2$ e $-NH_2$. Os agentes redutores comumente utilizados são: borohidretos, hidrazina, formaldeído e outros compostos que têm sido aplicados com sucesso [11,13, 14].

Quando os íons metálicos são reduzidos, devido as suas dimensões nanométricas, os efeitos quânticos são pronunciados e se refletem macroscopicamente. Um dos efeitos é o surgimento de intensa cor nas emulsões formadas com dependência direta das propriedades dimensionais e geométricas das partículas. Essa cor é devida ao efeito *plasmon* ressonante, um efeito de ressonância onde os elétrons das bandas eletrônicas do metal formam um plasma eletrônico que circunda a partícula e pode ser excitado por luz visível para executar oscilações *plasmon*, segundo a teoria de Mie [13]. A teoria é baseada na resolução da equação de Maxwell para a absorção e a

dispersão de radiação eletromagnética por partículas esféricas. Permite assim, calcular o espectro de excitação quando a partícula é menor que o comprimento de onda da luz e a função dielétrica do material é conhecida [13,15].

A Figura 1 esquematiza o efeito de *plasmom* ressonante em uma partícula metálica. Com a excitação dos elétrons pela luz visível, ocorre a polarização da partícula e produz uma força restauradora. A mesma pode criar uma oscilação conhecida como ressonância de *plasmom*. A frequência desta oscilação depende do tamanho e da forma da partícula [15,16].

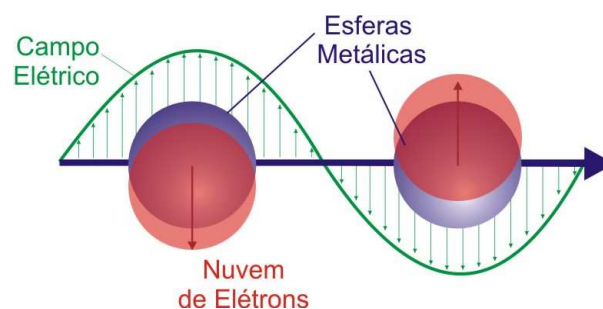


Figura 1: Ilustração da oscilação *plasmom* ressonante para partículas metálicas de dimensões nanométricas [16].

Assim, dispersões coloidais de metais exibem bandas de absorção em uma ampla região do espectro UV-vis devido à excitação *plasmom* ressonante, propriedades estas muito características de partículas de natureza metálica. Alguns metais coloidais têm bandas de absorções distintas na região do UV-vis e como conseqüências eles têm cores atrativas. As mais notáveis dessas dispersões são da prata, cobre e ouro [17].

2.1.1 Ação antimicrobiana dos íons prata

Nanopartículas de prata estão entre os nanomateriais mais amplamente estudados por exibirem propriedades ópticas, eletrônicas e químicas únicas. Tais propriedades dependem do tamanho e forma das partículas, tornando-as extremamente importantes para aplicações tecnológicas [18].

A prata apresenta atividade antimicrobiana conhecida desde os tempos ancestrais. Propostas foram desenvolvidas para explicar o efeito inibitório do

íon prata nas bactérias e acredita-se que os metais pesados reagem com as proteínas pela combinação dos grupos tióis (-SH) das enzimas, levando a inativação das proteínas, como mostrado na Figura 2 [19]. Quando esses metais são preparados na forma de nanopartículas, espera-se uma melhor característica antimicrobiana devido ao aumento da área de superfície [5].

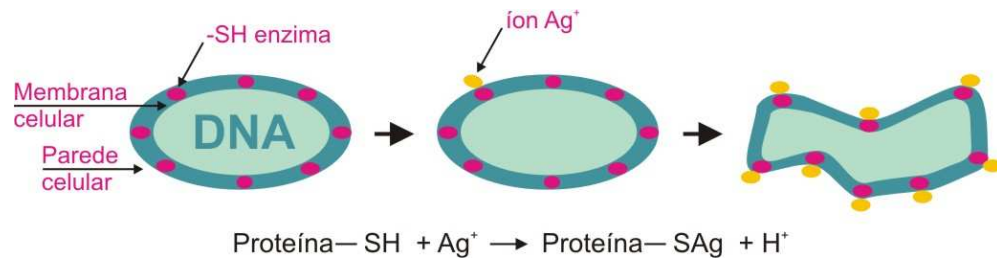


Figura 2: Ilustração do efeito do íon prata em células de microorganismos [15].

Metais em escala nanométrica com atividade antimicrobiana podem ser utilizados efetivamente para o recobrimento de superfícies que requeiram função antimicrobiana, por exemplo, em dispositivos médicos [5].

Yoon *et al.*, (2007), estudaram constantes de susceptibilidade (Z) para os microorganismos *Escherichia coli* e *Bacillus subtilis* em meio de cultura com amostras impregnadas por AgNPs. Em seu estudo, a constante de susceptibilidade (Z) é sugerida como um parâmetro quantitativo para estimar a atividade antimicrobiana das AgNPs. Esse parâmetro é útil para estabelecer valores de referência, podendo ser aplicados no desenvolvimento de modelos analíticos na comparação de estudos de diversos sistemas antimicrobianos [5].

A constante de susceptibilidade Z (mL/ μ g) é definida através da seguinte equação:

$$Z = \frac{-\ln(N / N_0)}{C} \text{ (Equação 1) (5)}$$

Onde N é a unidade de formação de colônias (CFUs) da bactéria na placa ágar contendo AgNPs, N_0 é CFUs na placa ágar puro e C é a concentração das nanopartículas (μ g/mL).

Os resultados experimentais do estudo de Yoon são mostrados na Figura 3. A fração de bactérias sobreviventes decresce com o aumento da concentração das partículas. Com uma concentração maior que 70 $\mu\text{g/mL}$ de AgNPs, os microorganismos *E. coli* e *B. subtilis* são completamente inibidos. Os valores encontrados para Z foram: *Escherichia coli* $Z=0,0236$ e para *Bacillus subtilis* $Z=0,0622$. Um valor alto para Z , como observado para *Bacillus subtilis*, mostra que as bactérias são mais sensíveis às nanopartículas e com isso a atividade antimicrobiana é mais efetiva [5].

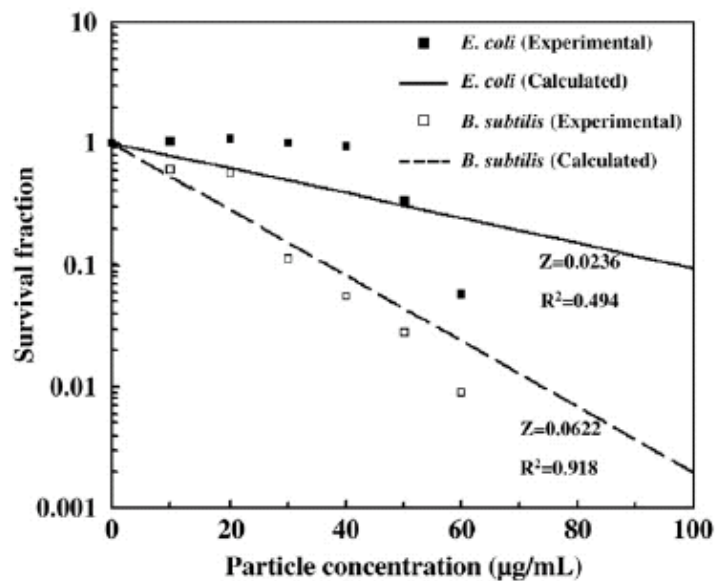


Figura 3: Resultado antimicrobiano para nanopartículas de prata [5].

Quanto à preparação das nanopartículas de prata, o método mais simples e mais descrito na literatura é a redução química de sais metálicos, como o nitrato de prata. Para isso, são utilizados sais metálicos solúveis, agentes redutores e agentes estabilizantes [20].

Jana *et al.* (2001), prepararam nanopartículas esféricas de prata, de 4 nm de diâmetro em média, através da redução do AgNO_3 pelo NaBH_4 na presença do citrato de sódio para estabilizar as nanopartículas. A absorção eletrônica de soluções de nanopartículas de prata esféricas mostra picos na faixa de 400 nm, como apresentado na Figura 4 [21].

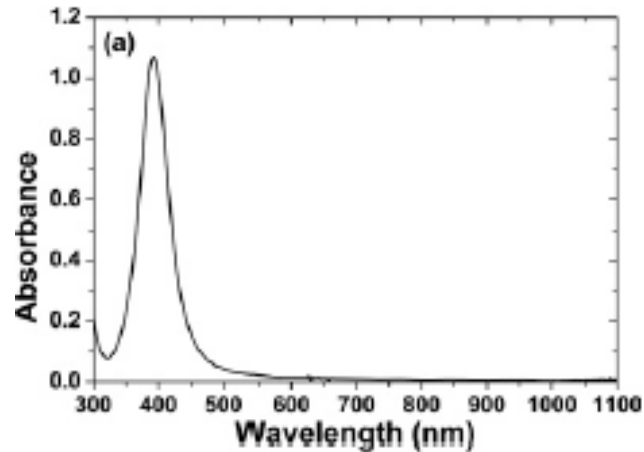


Figura 4: Espectro UV-Vis de nanopartículas de prata [22].

Yo *et al.* (2007), estudaram um método de preparação de nanocompósitos de prata/PVA através do método de redução química. Utilizaram como precursor o nitrato de prata, como estabilizador o ácido poliglutamato de sódio (PGA) e álcool polivinílico (PVA) como redutor. Os resultados mostram que a banda de *plasmon* ressonante de superfície nos filmes de prata é mais simétrica e de forte intensidade que a solução coloidal, indica ainda que as nanopartículas de prata estão distribuídas uniformemente no substrato de filme [23].

Tanto solventes polares quanto apolares são utilizados para a preparação de nanopartículas metálicas. As rotas sintéticas envolvendo solventes apolares são baseadas geralmente no uso de micela reversa, microemulsão água-em-óleo ou de extração de íons metálicos da fase aquosa (utilizando agentes de transferência de fase e posterior redução na fase orgânica na presença de agentes protetores). Em geral esses métodos são de baixo rendimento, além de não favorecer o controle das formas das nanopartículas [24].

Emulsões orgânicas de nanopartículas são atraentes, pois favorecem a mistura com polímeros para fornecer materiais funcionais. Com isso, a transferência de fase de partículas para diferentes ambientes físico-químicos é um dos principais desafios na preparação e aplicação de nanopartículas [25].

Na maioria dos trabalhos publicados que envolvem a transferência das partículas existe a necessidade de se usar dois reagentes. Um para estabilizar

as nanopartículas, como: oleato de sódio, dodecanotiol e *cyclodextrin*. O outro é o agente de transferência de fase, como: NaCl e HCl [25].

A primeira transferência de fase direta de um metal coloidal em meio aquoso para um líquido não aquoso foi relatada por Hirai *et al.* (1992), eles descobriram que partículas coloidais de prata dispersas em água podem ser transferidas para um líquido não aquoso por adição de cloreto de sódio e oleato de sódio. No entanto, em alguns trabalhos como no de Zhao *et al.* (2004), as AgNPs são sintetizadas em meio aquoso e posteriormente são transferidas para o solvente tolueno usando somente um reagente, o DDAC [25].

Outro exemplo semelhante é estudo realizado por Gao *et al.* (2006), eles pesquisaram um composto anfifílico multidentado que consiste em uma longa cadeia de alcanos, originando propriedades hidrofóbicas e grupos terminais amino os quais promovem propriedades hidrofílicas. O composto pode transferir nanopartículas de prata da água para o tolueno com sucesso. A Figura 5 mostra a estrutura química do agente de transferência de fase sintetizado no estudo de Gao *et al.* [24].

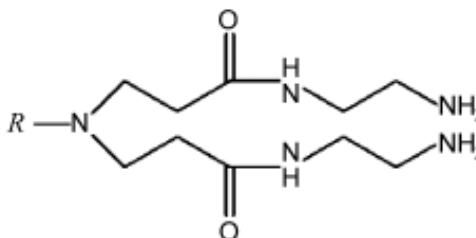


Figura 5: Estrutura química do 12C-2NH₂, onde o grupo R=12C [24].

Gao *et al.* também relacionam a quantidade de agente de transferência de fase que promove uma extração mais efetiva, sendo ilustrada pela Figura 6. Em (A) a concentração do agente de transferência de fase é muito baixa, os grupos amino são insuficientes para captar as AgNPs, ocorrendo a agregação das mesmas imediatamente. A cor da solução muda de amarelo para vermelho rapidamente e em pouco tempo a solução se torna preta [24].

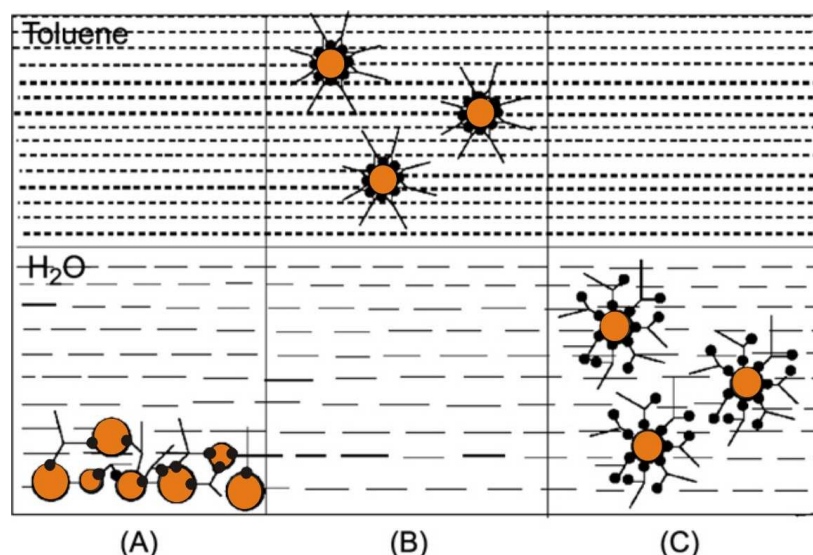


Figura 6: Esquema ilustrativo da interação de 12C-2NH₂ interagindo com a superfície das AgNPs em diferentes concentrações. (a) baixa concentração de 12C-2NH₂. (b) concentração moderada de 12C-2NH₂. (c) alta concentração de -NH₂ [24].

Para Gao, a relação de Ag(0) : 12C-2NH₂ = 1:2 é eficiente para a transferência de fase, como mostrado em (B). E em (C) a relação de 1:30 desfavorece a transferência, devido as diversas camadas de estabilizante que são formadas ao redor das AgNPs [24].

2.2 Nanocompósitos Poliméricos

Compósitos são materiais constituídos por uma mistura de fases macromoleculares e de materiais em estado dividido que geralmente possuem diferentes composições químicas e formas [26]. Quando pelo menos um dos componentes possui tamanho nanométrico, denomina-se nanocompósito.

Os nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais formados por substâncias inorgânicas, em escala nanométrica, dispersos em uma matriz polimérica. Novos materiais com melhorias em suas propriedades físicas são formados [27,28].

2.3 Polímeros

Polímeros são moléculas de alto peso molecular originadas da repetição de segmentos ao longo da cadeia, compostas de material orgânico ou

inorgânico [29]. Quanto à ocorrência, os polímeros podem ser naturais ou sintéticos [30].

Aqueles encontrados na natureza são denominados polímeros naturais e na sua grande maioria possuem as estruturas químicas mais complexas que os polímeros sintéticos. São compostos derivados de plantas e animais como: madeira, borracha natural, algodão, linho, seda e couro. Pode ser citada também a celulose, o amido, as proteínas e enzimas (importantes em processos biológicos e fisiológicos de vegetais e animais) [29-32].

Já os obtidos industrialmente são denominados polímeros sintéticos e são preparados geralmente a partir de moléculas de baixa massa molar. Contudo, produtos vegetais podem estar associados a compostos químicos (como nitratos e acetatos) que os transformam permitindo a fabricação de fios têxteis, filmes e fibras. Antes dos obsoletos discos de vinil, as músicas eram gravadas em discos de acetato de celulose, um polímero artificial de grande importância [29-32].

2.3.1 Classificação de polímeros

Os polímeros podem ser classificados de acordo com sua estrutura química, seu método de preparação e seu comportamento mecânico [33,34].

Através da estrutura química do seu mero (unidade de repetição), os polímeros podem ser analisados. Com base nisso, podem ser subdivididos em: polímeros de cadeia carbônica e polímeros de cadeia heterogênea. O estireno e o silicone são exemplos de polímeros de cadeia carbônica e heterogênea, respectivamente [34].

Em relação ao método de preparação são divididos em polímeros de adição ou polímeros de condensação. Na poliadição a molécula origina seus pontos de reação pela ruptura de duplas ligações e formação de ligações simples, portanto sem ocorrer a formação de subprodutos e a síntese se processa pelo mecanismo de reação em cadeia [30,31]. Ao contrário da poliadição, na policondensação a reação se procede por etapas havendo a formação de subprodutos [32].

Quanto ao comportamento mecânico, os polímeros podem ser agrupados em três classes principais, que são: plásticos, fibras e elastômeros ou borrachas [34].

Fibras são materiais definidos pela condição geométrica, ou seja, são polímeros que possuem uma razão elevada entre o comprimento e as dimensões laterais [30,33].

Borrachas ou elastômeros são materiais poliméricos que na temperatura ambiente podem ser deformados no mínimo duas vezes seu comprimento inicial e retornam ao seu comprimento original rapidamente quando cessado o esforço [29,30,33,34].

Plásticos são materiais poliméricos sólidos na temperatura de utilização e podem ser subdivididos em termoplásticos e termorrígidos como mostrados na Tabela 1 [30,33,34].

Tabela 1: Características dos tipos de plásticos.

Plásticos	Características
Termoplásticos	São polímeros capazes de fundirem por aquecimento e solidificarem por resfriamento. São recicláveis.
Termorrígidos	São polímeros insolúveis e infusíveis devido a sua estrutura tridimensional, com ligações cruzadas. Não são recicláveis.

2.3.2 Borracha de silicone

Os silicones correspondem a uma classe de compostos sintéticos, em que os polímeros são formados por cadeias alternadas de átomos de oxigênio e silício. Para esses materiais é encontrada uma ampla variedade de aplicações, para as quais requerem desde uma boa resistência em altas temperaturas, bem como a fluidez a baixas temperaturas [35].

Sua estrutura contendo ligações Si-O faz com que o material seja quimicamente diferente dos polímeros orgânicos típicos, que consistem em ligações de átomos de carbono entre si. As ligações de silicone são similares

àquelas estruturas inorgânicas repetidas encontradas naturalmente em minerais silicatos como quartzo, vidro e areia [35].

Devido à estrutura química sem ligações duplas das borrachas de silicone, os mesmos são considerados materiais inertes. Contudo quando um polímero é insaturado, como em várias borrachas orgânicas, podem ocorrer ataques por íons ou radicais como o ozônio [35].

Outra contribuição para a inércia do silicone é sua alta energia de ligação covalente. A energia da ligação Si-O é 106,0 kcal/mol, muito maior que 84,9 kcal/mol para ligação C-C de outras borrachas orgânicas. Essa diferença de energia de ligação fornece uma maior estabilidade às borrachas de silicone [35].

Os átomos de silício não se conectam a apenas dois átomos de oxigênio adjacentes, mas também a dois outros átomos que formam duas cadeias pendentes. Sua estrutura é representada como $[R_2SiO]_n$, onde “n” é o número de vezes que a estrutura R_2SiO é repetida e o grupo “R” representa os dois grupos pendentes ao longo da cadeia polimérica. Os grupos “R” são tipicamente os grupos metila (CH_3), fenila (C_6H_{11}), propila (C_3H_7) ou uma combinação deles [35]. A borracha de silicone utilizada neste trabalho é comercial e as estruturas das suas cadeias laterais não são especificadas no produto.

As cadeias poliméricas são conectadas umas nas outras por ligações covalentes e então são formadas ligações cruzadas para uma estrutura tridimensional. Os grupos reativos nos finais das cadeias são grupos Hidroxilas ($-OH$) ou vinilas ($-CH=CH_2$). Eles podem reagir com um catalisador para dar um elastômero curado [35].

RTV (*Room Vulcanizing Temperature*)

A sigla RTV provém do idioma inglês e significa *Room Vulcanizing Temperature*, ou seja, vulcanização à temperatura ambiente. A empresa americana *Dow Corning* desenvolveu os primeiros compostos caracterizados por serem bicomponentes. Onde um dos componentes é o silicone e o outro é o catalisador, cuja mistura provoca a vulcanização a frio, formando um material

homogêneo, durável, resistente e elástico. Os materiais são encontrados em *kits*, cujos componentes necessários para a cura são pré-medidos [35-37].

2.3.3 Polímero-metal

Um complexo Polímero-metal pode ser produzido através de uma reação de polimerização de monômeros com a presença de íons metálicos. Essa polimerização pode ocorrer pelo processo de iniciação radicalar [4]. A associação de polímeros a centros metálicos confere propriedades intrínsecas ao polímero, com a manutenção das propriedades características dos metais [38].

Na química de coordenação, o rutênio tem sido muito empregado devido a sua capacidade em formar complexos extremamente estáveis com ligantes piridínicos. Quando utilizados ligantes piridínicos que contenham grupos substituintes como: $-NH_2$, $-CH=CH_2$, a polimerização se torna possível [38].

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

- Preparar e caracterizar AgNPs em meio aquoso e orgânico;
- Impregnar AgNPs em borracha de silicone contendo o complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄];
- Verificar atividade antimicrobiana das borrachas de silicones impregnadas por AgNPs.

3.2 Objetivos Específicos

- Preparar AgNPs em meio aquoso, monitorar por UV-vis e caracterizar por microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Preparar AgNPs em meio orgânico, monitorar por UV-vis e caracterizar por microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Estudar as relações molares entre o agente de transferência de fase e a prata por UV-Vis.
- Preparar um material polimérico de silicone contendo o monômero complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄];
- Analisar o polímero preparado por análise termogravimétrica (TGA);
- Avaliar a propriedade antimicrobiana do polímero preparado utilizando os microorganismos *Escherichia coli* – ATCC – 25922 e *Staphylococcus aureus* – ATCC – 6538.

4. METODOLOGIA: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Materiais

4.1.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a realização dos experimentos e caracterização dos produtos obtidos estão listados na Tabela 2, seguida das suas respectivas especificações.

Tabela 2: Equipamentos utilizados.

Equipamentos	Especificações
Balança analítica digital	Sartorius-MC1 Analytic Ac 210P
Agitador mecânico	Dist
Termômetro Digital	Instrutherm – TE-300
Microscópio eletrônico de transmissão	JEOL 2100
TGA-50	Shimadzu
Espectrofotômetro UV-visível	Perkin Elmer Spectrometer Lambda 19

4.1.2 Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados para a realização dos experimentos e caracterização dos produtos estão listados na Tabela 3, seguida das suas respectivas procedências.

Tabela 3: Reagentes e solventes utilizados para os experimentos.

Reagentes	Procedência	Reagentes	Procedência
4-Vinilpiridina	Aldrich	Nitrato de prata	Riedel-de-Haen
Cloreto de rutênio	Sigma	Citrato de sódio	Nuclear
Peróxido de benzoíla	Fluka	Borohidreto de sódio	Nuclear
Hidroquinona	Fluka	Tolueno	Merck
Metanol	Merck	Borracha para molde	Casa do silicone
Diclorometano	Merck	Catalisador comercial	Casa do silicone
Etanol	Nuclear	Oleilamina	Fluka
Clorofórmio	Nuclear	Éter Etílico	Nuclear

4.1.3 Microorganismos

Os microorganismos utilizados para as análises microbiológicas estão listados na Tabela 4.

Tabela 4: Microorganismos utilizados para os experimentos microbiológicos.

Microorganismos
<i>Staphylococcus aureus</i> – ATCC – 6538 (gram positivo)
<i>Escherichia coli</i> – ATCC – 25922 (gram negativo)

O controle, para teste positivo, utilizado para as análises microbiológicas foi o Ceftriaxone, já os meios de cultura utilizados para as análises microbiológicas estão listados na Tabela 5.

Tabela 5: Materiais usados nos meios de cultura para os experimentos microbiológicos.

Materiais usados nos Meios de cultura
<i>Salina (Cloreto de sódio 0,9%)</i>
<i>Ágar MacConkey</i>
<i>Muller & Hynton</i>

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação do complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄].

A síntese é baseada no trabalho de Franco *et al.* [39] com modificações no processo [3,15].



Figura 7: Imagem do balão contendo o precursor azul de rutênio da síntese do complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄].

Após a mudança de cor para azul mostrado na Figura 7., é adicionada hidroquinona e vinilpiridina. A reação procede por mais 40 minutos e ao término da síntese o produto é obtido por precipitação do complexo.

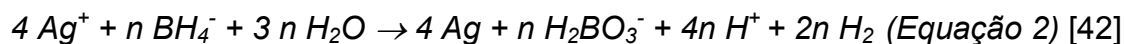
O material é solubilizado com clorofórmio e então filtrado a vácuo em um funil de placa porosa. Em seguida, o filtrado é adicionado em um funil de separação para efetuar a purificação do complexo. O procedimento de purificação foi realizado quatro vezes com clorofórmio/água e uma vez com diclorometano/água.

Com a evaporação do solvente, é obtido um sólido vermelho que foi devidamente pesado e caracterizado [39].

4.2.2 Preparação de AgNPs aquosas

A preparação de nanopartículas de prata foi baseada na metodologia utilizada por Karen *et al.* [15, 40-41]. As nanopartículas esféricas de prata são sintetizadas através da redução de um sal de prata (AgNO₃) pelo borohidreto

de sódio (NaBH₄) na presença de um agente estabilizante, o citrato de sódio. A equação pela qual ocorre a redução da prata está apresentada abaixo.



A síntese em escala ampliada se processa em um béquer de 5 L, sob agitação vigorosa no qual a solução dos reagentes é adicionada por gotejamento dentro do béquer contendo o nitrato de prata e o citrato de sódio. O sistema foi mantido sob agitação vigorosa, por 30 minutos e a solução inicial que é incolor adquire cor amarela escura após a adição do agente redutor.

4.2.3 Preparação de AgNPs orgânicas

O estudo sobre a preparação de AgNPs orgânicas vem sendo realizado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Síntese Inorgânica e Nanocompósitos – LabSIN, tendo como líder o Prof. Dr. César Vitório Franco, sendo que a preparação é realizada através do método de transferência de fase.

Nesta etapa foram feitos estudos baseados no trabalho de Gao *et al.* [24] para relacionar a quantidade de oleilamina utilizada e AgNPs extraída. Para isto, foram realizados testes com quatro tipos de relações molares de oleilamina : Ag(0), que são: 1 : 5; 2 : 1; 10 : 1 e 100 : 1. As extrações são efetuadas com 100 mL do solvente orgânico, e 100 mL de AgNPs em meio aquoso, exceto para a relação de 1 : 5, o qual utiliza 200 mL tanto de solvente quanto de emulsão aquosa de AgNPs.

Os solventes estudados para a realização da extração foram o Tolueno e o Éter Etílico.

4.2.4 Preparação da borracha de silicone com *trans*-[RuCl₂(vpy)₄]

Em uma placa de petri foi colocado borracha para molde e adicionado o complexo de rutênio (*trans*-[RuCl₂(vpy)₄]) solubilizado em Tolueno. Em seguida foram colocadas algumas gotas do catalisador comercial para borracha de silicone e deixou-se o produto na capela durante 24 horas para a cura.

4.2.5 Impregnação de AgNPs na borracha de silicone

O mesmo procedimento descrito anteriormente é realizado. O procedimento foi feito em uma placa de petri com a adição da borracha para molde e adição do complexo de rutênio (*trans*-[RuCl₂(vpy)₄]) solubilizado em Tolueno. Em seguida foi colocada a AgNPs orgânica. Após a adição do catalisador a borracha foi mantida na capela durante 24 horas para a cura.

4.3 Preparação das amostras

4.3.1 Espectroscopia UV-Vis

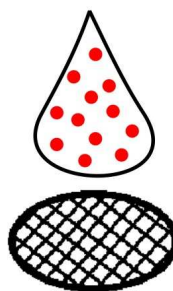
As bandas de transição para as amostras do complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] são medidas em soluções de clorofórmio e absorvem fortemente em 446 nm e de maneira menos intensa, na forma de ombro em 500 nm [38].

A formação das nanopartículas também pode ser acompanhada por espectroscopia UV-vis, acompanhando o efeito da absorção por *plasmom* ressonante descrito anteriormente no item 2.1.

4.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Para que uma amostra possa ser analisada por MET é necessário que ela possua alguns nanômetros de espessura, seja limpa, condutora ou estável sob a ação do feixe [44].

O método de preparação de amostras de NPs coloidais para MET é conduzido pelo depósito de uma gota da solução em um filme de carbono amorfo (com 3-5 nm de espessura) sustentado em uma grade de cobre com 3 mm de diâmetro (com 300-400 *mesh*). A amostra fica inteiramente pronta quando o solvente evapora completamente como mostrado na Figura 8. Devido a rugosidade natural do filme de carbono e da diferença de contraste com a nanopartícula, o limite mínimo de detecção é 1 nm de diâmetro [44].



Grade de cobre

Figura 8: Representação do método de preparação de amostra para MET [44].

Todo o estudo de caracterização usando MET foi feito no Centro de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME), em um equipamento JEOL 2100.

4.3.3 Análises térmicas

Análises termogravimétricas (TGA)

A estabilidade térmica da borracha de silicone contendo o complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] (com e sem AgNPs) foram avaliados por termogravimetria. As curvas TG/DTG foram obtidas com uma termobalança modelo TGA-50 (Shimadzu) numa faixa de temperatura de 0 a 700 °C usando 10 mg de amostra em cadinho de platina sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL.min⁻¹) e rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ [3].

4.3.4 Estudos microbiológicos

Foram feitos estudos microbiológicos com os microrganismos *Escherichia coli* (ATCC – 25922) e *Staphylococcus aureus* (ATCC – 6538). O método de disco de difusão modificado foi utilizado para avaliar a atividade antimicrobiana dos polímeros impregnados com AgNPs. Os meios de cultura usados foram MacConkey e Mueller & Hilton, respectivamente. As culturas foram deixadas em média a 37 °C por 24 horas [45,46].

Após a incubação, uma amostra de cada cultura foi diluída com uma solução salina (NaCl 0,9%) até 0.5 (escala McFarland), para obter uma densidade celular bacteriana em torno de 10⁸ (CFU/mL). Uma alíquota da

suspensão foi espalhada no meio Mueller & Hinton de cada placa de petri e distribuída homogeneamente. A superfície do meio foi seca e as amostras dos polímeros foram depositadas na parte superior da superfície seca [46].

Um disco de Ceftriaxone (30 µg/disco) foi usado como controle positivo. Todas as placas são incubadas a 37 °C por 24 horas. Após a incubação as placas foram analisadas para observar o efeito inibitório do crescimento bacteriano nas amostras contendo AgNPs através da formação de um halo de inibição ao redor destas amostras [47,48].

4.4 Técnicas de Estudo

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises térmicas são técnicas nas quais se mede a variação de uma determinada propriedade física de um composto em função da temperatura ou tempo. Fornecendo resultados na forma de curvas, contendo informações referentes aos parâmetros analisados [30]. A análise termogravimétrica é um tipo de análise que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante. Através de uma termobalança detecta-se o ganho ou a perda de massa que ocorre na amostra [30].

Exemplos de curvas de decomposições termogravimétricas típicas são apresentados na Figura 9. Onde em (A) observa-se uma única perda de massa e em (B) a perda de massa ocorre em diversas etapas [4].

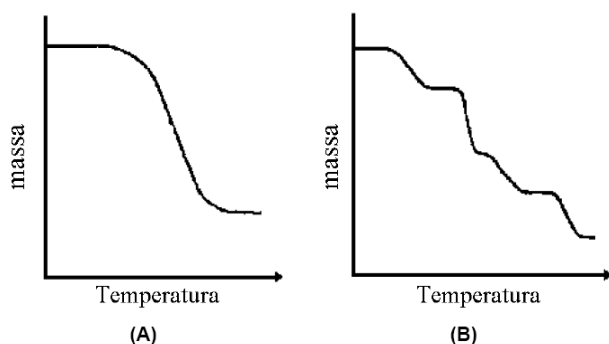


Figura 9: Esquema de curvas termogravimétricas típicas: (A) única perda de massa e (B) várias perdas de massa [4].

4.4.2 Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia de absorção UV-Vis está baseada na medida da transmitância T ou absorbância A de soluções contidas em células transparentes tendo um caminho óptico de b cm. Sendo que, para a maioria dos casos, a concentração de uma analito está relacionada linearmente à absorbância. A equação abaixo demonstra essa relação que é denominada a *lei de Beer* [49].

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot b \cdot c \text{ (Equação 3) [47]}$$

Onde A é a absorbância medida, o termo I_0 se refere à intensidade da luz incidente a um dado comprimento de onda e I é a intensidade transmitida pela amostra. A concentração está simbolizada pelo c e o caminho óptico por b . Já a absortividade molar (que depende de cada substância) é simbolizado pela letra grega ε [49].

A absorção de radiação visível geralmente resulta da excitação de elétrons de ligação, assim, os picos de absorção podem ser relacionados com os tipos de ligações dos compostos em estudo [49].

No entanto quando se trata de dispersões coloidais, como no caso das nanopartículas, a *lei de Beer* não pode ser aplicada. Sendo também diferente a teoria que descreve o fenômeno, como visto no item 2.1. Pois as bandas obtidas estão relacionadas com o efeito *plasmom* ressonante [17].

4.4.3 Microscopia Eletrônica de transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão é um importante instrumento na caracterização de materiais nanoestruturados por ter uma resolução sub-nanométrica. Essa técnica é muito utilizada na análise da morfologia, do arranjo atômico e de defeitos de materiais. No caso de NPs, pode ser usado na determinação do tamanho médio e da forma das mesmas, enquanto imagens de alta resolução revelam detalhes a nível atômico [44].

O feixe de elétrons de alta energia é gerado em um canhão eletrônico para energias do feixe de 100 – 300 keV ($\lambda = 0,01\text{-}0,004$ nm); um conjunto de

lentes condensadoras (C1, C2 e C3), são responsáveis por transmitirem o feixe até a amostra; a etapa seguinte se constitui de uma lente objetiva, que recombina os feixes difratados e transmitidos para a formação da imagem; um conjunto de lentes intermediárias projetam a imagem em uma tela ou detector. A recombinação dos feixes difratados e transmitidos com diferentes intensidades resulta na diferença de contraste da imagem formada [44].

Um esquema simplificado do funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão é mostrado nas Figuras 10 (a) e (b).

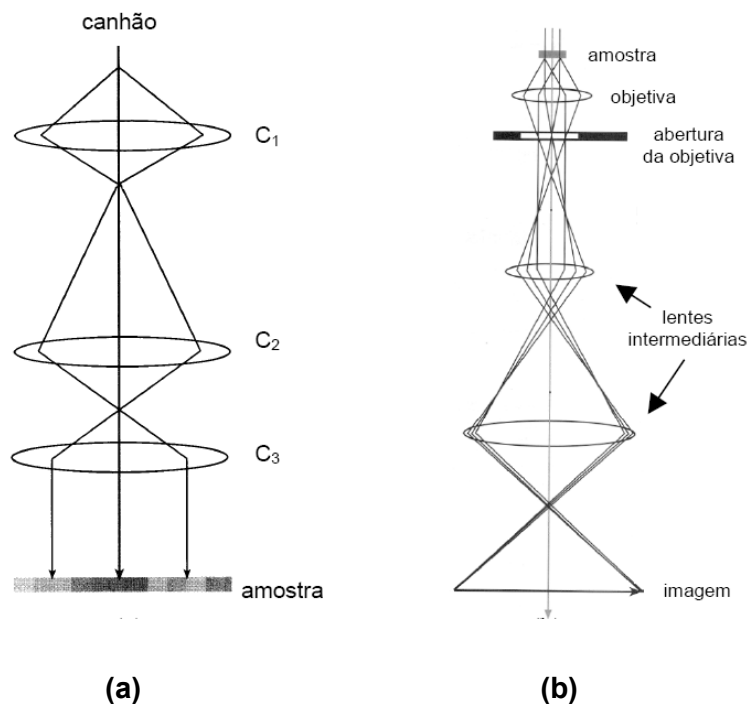


Figura 10: (a) e (b) Esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão [44].

4.4.4 Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)

A análise de EDX é realizada juntamente com a análise de microscopia eletrônica de Transmissão (TEM) para a identificação elementar. Inicialmente, quando um feixe de elétrons incide sobre um material os elétrons mais externos dos átomos e dos íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. E quando retornam para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, que é então medida através de um detector instalado no

aparelho. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local [50].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄]

O complexo foi sintetizado e caracterizado anteriormente por Franco e Paula [38,39]. Neste trabalho, o complexo foi utilizado nas matrizes poliméricas com o objetivo de facilitar a ação antimicrobiana dos materiais, os quais foram acrescidos de nanopartículas metálicas de prata. Estudos nesta área estão sendo realizados pelo nosso grupo de pesquisa.

A Figura 11 mostra a estrutura para o complexo. E para comprovação da formação do *trans*-[RuCl₂(vpy)₄], foi realizado o espectro de absorção de UV-vis e comparado com o da literatura [38,39].

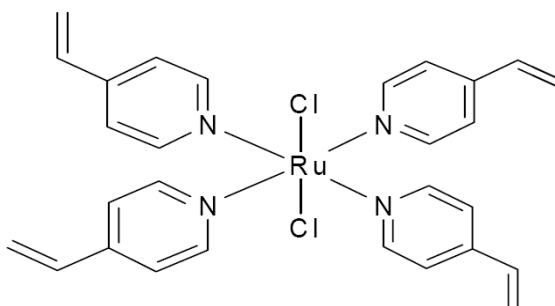


Figura 11: Estrutura do complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄], [38,39].

5.1.1 Espectroscopia UV-Vis

A Figura 12 mostra o espectro de absorção UV-vis para a comprovação de formação do complexo de rutênio. É possível observar uma banda em torno de 440 nm bem intensa e outra, na forma de um ombro, em torno de 500 nm. De acordo com os dados obtidos na literatura, tais bandas se referem as transições eletrônicas do tipo $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$.

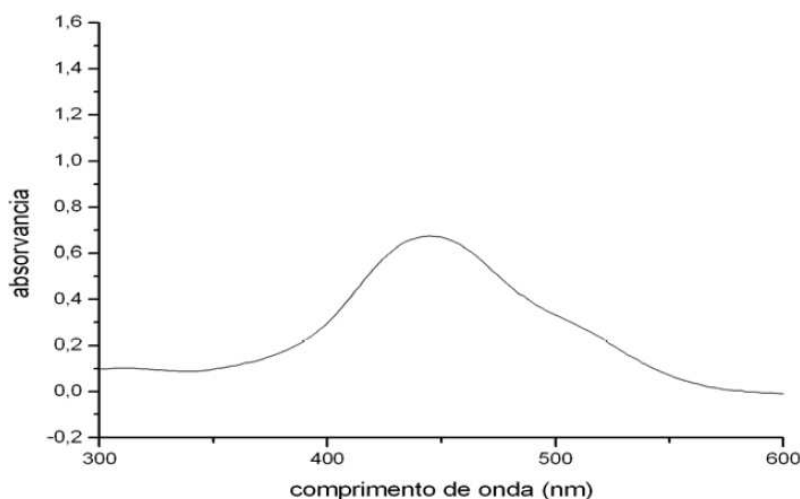


Figura 12: Espectro de absorção do complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] [39].

5.2 Nanopartículas de Prata

Através das sínteses realizadas, descritas no item 4.2.2, foram obtidas suspensões coloidais de AgNPs aquosas que foram caracterizadas por MET, espectroscopia UV-vis e EDX (*Energy Dispersive X-Ray Analysis*), uma análise que é realizada diretamente no microscópio eletrônico de transmissão e a técnica consiste na verificação de todos os compostos existentes na amostra analisada.

A transferência de fase das nanopartículas para o meio orgânico é importante, pois permite que as mesmas possam ser aplicadas em uma ampla diversidade de materiais. As caracterizações foram feitas por espectroscopia UV-Vis e MET.

5.2.1 *Estudo da Transferência de Fase por Espectroscopia UV-Vis*

Emulsões aquosas de AgNPs são preparadas com 100 ppm. No entanto, foi necessária a diluição da solução, para que o pico de absorção permanecesse dentro do limite de detecção do espectrofotômetro. A síntese de AgNPs fornece um espectro de absorção com bandas na região de 400 nm, corroborando com os dados encontrados na literatura [21,15,40,41]. A Figura 13 mostra o espectro de absorção UV-vis de AgNPs aquosas diluídas.

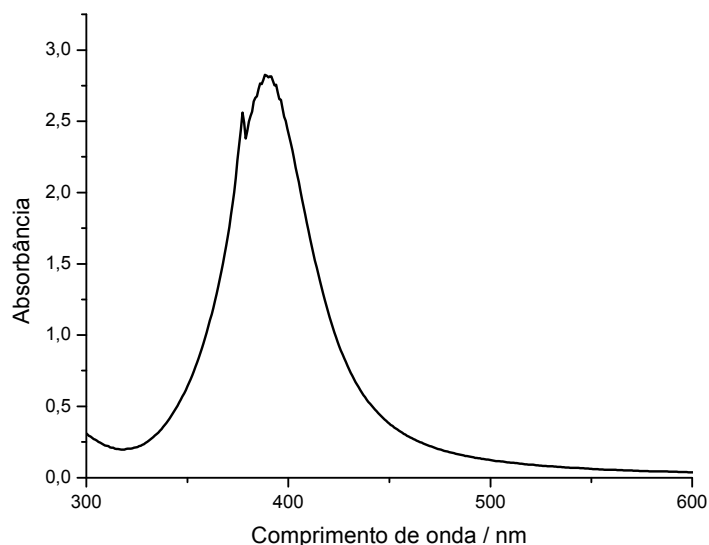


Figura 13: Espectro de absorção Uv-vis das AgNPs diluídas em meio aquoso.

Em meio aquoso o estabilizante das AgNPs é o citrato de sódio e para solução não aquosa é a oleilamina. Este último se torna interessante por possuir uma cadeia carbônica longa, favorecendo a estabilização das partículas e grupo -NH_2 , que interage fortemente com a prata metálica [24]. As estruturas químicas dos estabilizantes são mostradas na Figura 14.

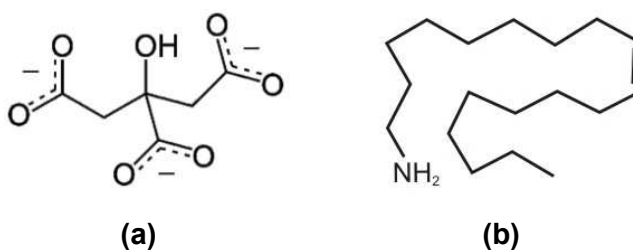


Figura 14: Estruturas dos estabilizantes. (a) Íon Citrato [51]; (b) Oleilamina [52].

A troca dos estabilizantes se procede através da transferência de fase. Neste método, as AgNPs estabilizadas pelo citrato de sódio em meio aquoso são extraídas para um solvente orgânico. A oleilamina atua, então, como agente de transferência de fase e estabilizante.

Um esquema de como ocorre a transferência de fase é apresentado na Figura 15. Em (A) as partículas estão estabilizadas pelo citrato de sódio em meio aquoso, já em (B) é adicionada a oleilamina. E quando efetuada agitação

vigorosa ocorre a troca dos estabilizantes, como mostrado nas imagens (C) e (D) [53].

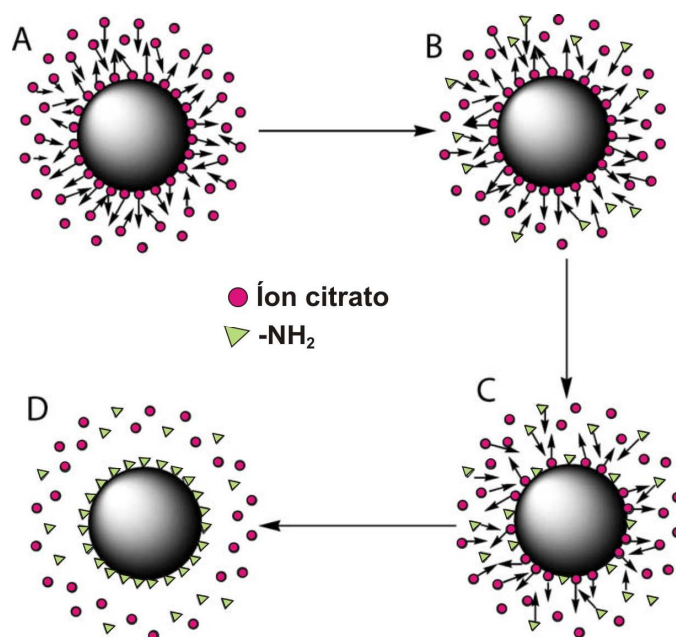


Figura 15: Esquema proposto para o processo de transferência de fase [53].

A transferência de fase é ilustrada pela Figura 16. Na imagem (a) a emulsão aquosa de AgNPs está na parte inferior do tubo de ensaio e o solvente orgânico na parte superior. Após a adição da oleilamina e agitação vigorosa, foi visualizada a transferência da coloração amarela para a parte superior do tubo da imagem (b).

Na imagem (a) as AgNPs estão estabilizadas pelo citrato de sódio. Cujas estrutura química hidrofílica confere estabilidade às nanopartículas somente por um determinado tempo, em meio aquoso. Após realizada a transferência de fase (b), em alguns casos, pode ocorrer a formação de um filme de prata na parede do tubo de ensaio. Isto é decorrente da fusão das partículas, seja por defeitos em sua camada protetora ou por contaminação da vidraria.

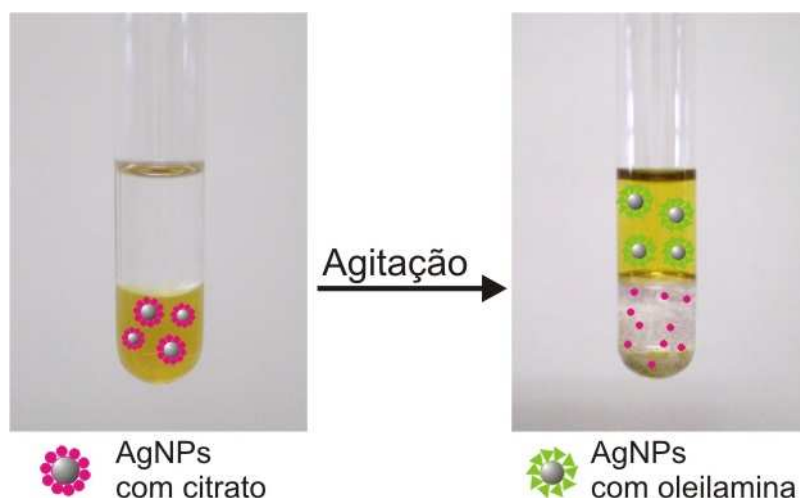


Figura 16: Imagens da transferência de fase de AgNPs em meio aquoso. Antes (a) e depois (b) da adição da oleilamina.

Para que ocorra a transferência de fase, contudo, é preciso considerar vários fatores como: velocidade de agitação, solvente orgânico utilizado e concentração do agente de transferência.

Quanto à velocidade de agitação, constatou-se a necessidade de agitação vigorosa e constante para a realização da extração. Todavia, a ausência da forte agitação leva ao aumento das partículas com posterior precipitação, como ilustra a Figura 17. A emulsão aquosa de AgNPs se torna avermelhada e logo em seguida acinzentada.

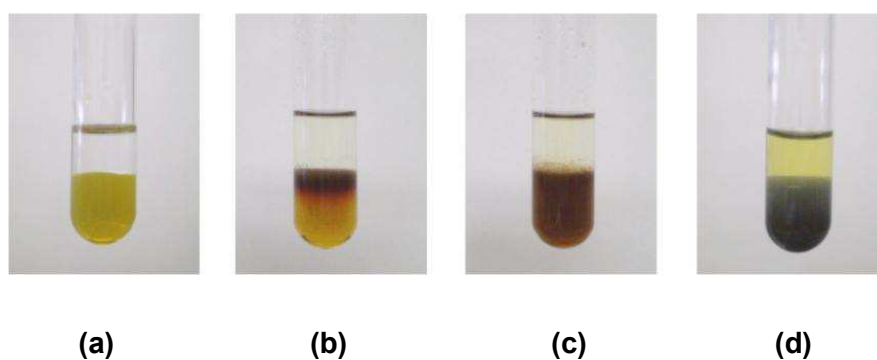


Figura 17: Imagens da transferência de fase de AgNPs em Éter Etilico. Antes da adição do agente de transferência de fase em (a) e depois da adição do agente de transferência de fase com pouca agitação em (b). Algum tempo depois em (c) e (d).

É importante destacar que essa característica está relacionada ao tipo de solvente e a quantidade de agente de transferência de fase utilizado. Esse

fenômeno ocorre principalmente ao se empregar os solventes orgânicos com uma concentração muito baixa ou muito alta de agente de transferência de fase.

O estudo de caracterização foi feito através da técnica de espectroscopia UV-Vis, onde a intensidade do pico de absorção é uma medida da eficiência da transferência de fase. O pico de absorção para AgNPS em meio aquoso é em torno de 390 nm, devido ao efeito de absorção da banda de *plasmon* ressonante que é também a responsável pela coloração amarela da emulsão. Já em tolueno, há um deslocamento do pico de absorção para a região do vermelho do espectro para em torno de 420 nm [24].

O deslocamento do pico de absorção pode ser atribuído a interação com o grupo $-NH_2$ na superfície das AgNPs e também se deve a um aumento do índice de refração da emulsão. O índice de refração da água $n = 1,33$ e do tolueno $n = 1,494$ [24]. No entanto, para o éter etílico o deslocamento é menor, pelo fato de seu índice de refração ser $n = 1,352$.

A concentração da emulsão influencia na largura da banda do espectro de *plasmon* ressonante, que é mais largo para as emulsões mais concentradas e mais estreito para as mais diluídas. Isto pode ser explicado através da coalescência das partículas. Já que, com a alta concentração de partículas, as mesmas podem se aproximar o suficiente para que ocorram alterações espectrais. E com a diluição, as partículas estão mais dispersas no meio e não sofrem mais interações entre si diminuindo a probabilidade de ocorrência de coalescência e/ou fusão [54].

Como dito anteriormente, para uma transferência de fase eficiente, é preciso levar em consideração além da velocidade de agitação, o solvente e a concentração do agente de transferência de fase.

Para isto, estudou-se o comportamento das AgNPS com diferentes relações molares de agente de transferência de fase, tanto para o solvente Tolueno quanto para o Éter Etílico. Então, a partir das AgNPs preparadas previamente em meio aquoso descritas em 4.2.2 foram feitas extrações para meio orgânico com as seguintes relações molares de oleilamina : Ag(0) = 1:5; 2:1; 10:1 e 100:1.

Com o solvente Tolueno, os resultados da transferência de fase estão ilustrados na Figura 18. O espectro de absorção para a relação de 100:1 não

foi possível ser obtido, pois seu pico máximo de absorção ultrapassou o limite de detecção do espectrofotômetro. As imagens correspondentes para as soluções extraídas estão ilustradas na Figura 19.

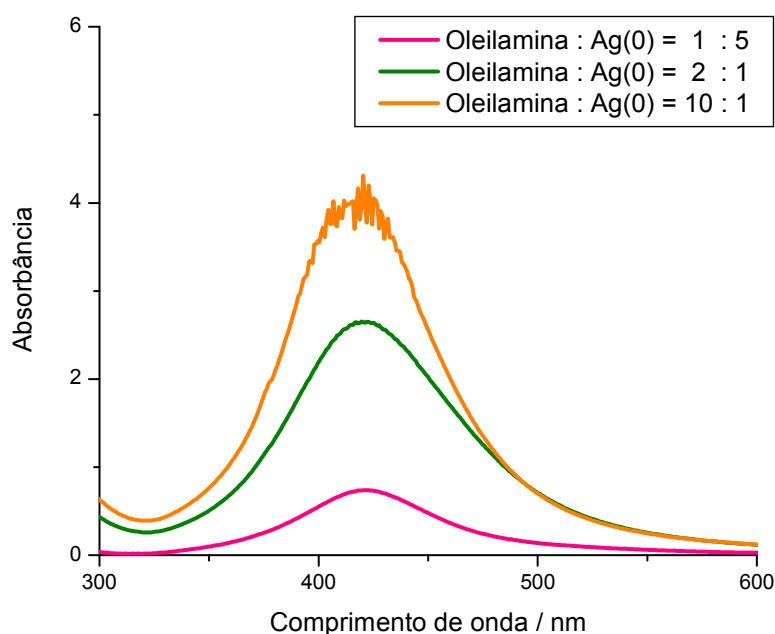


Figura 18: Espectro de absorção Uv-vis AgNPs extraídas para tolueno.

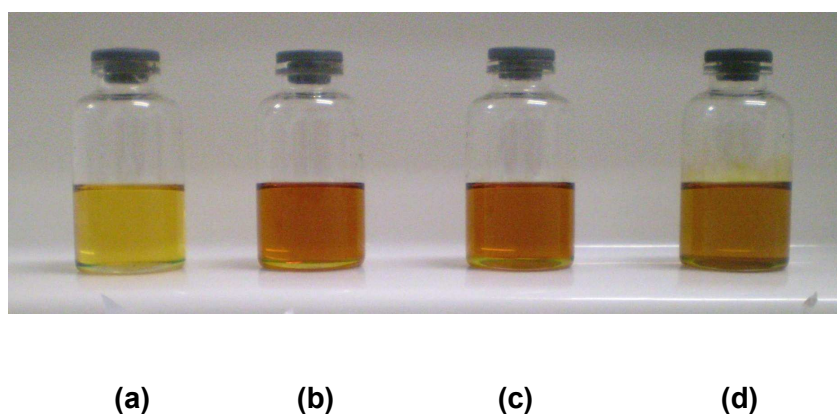


Figura 19: Imagens das emulsões de AgNPs extraídas em Tolueno. A relação de oleilamina: Ag(0) é 1: 5 em (a), 2: 1 em (b), 10:1 em (c) e 100:1 em (d).

Já para o solvente Éter Etílico, os resultados da transferência de fase para as diferentes relações molares de oleilamina e prata estão ilustrados na

Figura 20. As imagens correspondentes para as soluções extraídas estão ilustradas na Figura 21.

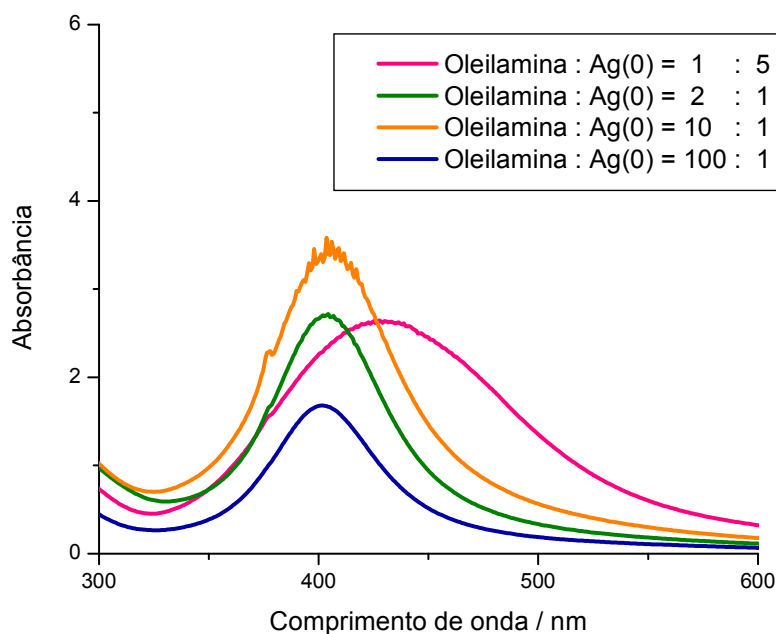


Figura 20: Espectro de absorção Uv-vis AgNPs orgânicas extraídas para éter etílico .

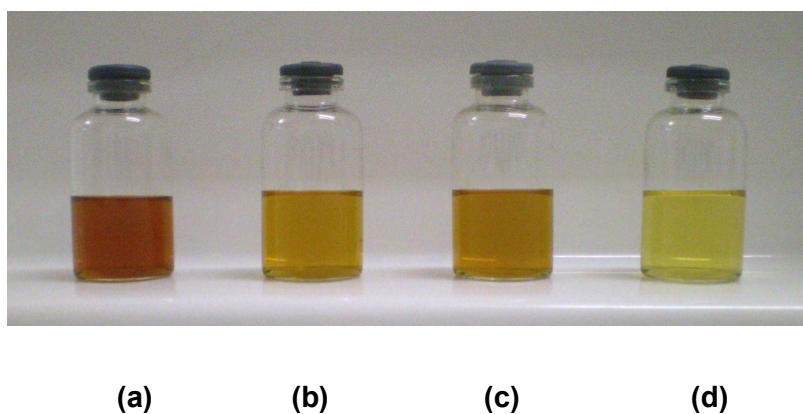


Figura 21: Imagens das emulsões de AgNPs extraídas em Éter Etílico. A relação de oleilamina: Ag(0) é 1: 5 em (a), 2: 1 em (b), 10:1 em (c) e 100:1 em (d).

Quando a concentração da oleilamina é baixa, tanto para Tolueno quanto Éter Etílico, os grupos amino são insuficientes para promover uma estabilização eficiente, favorecendo a agregação das partículas e prejudicando a transferência de fase [24]. Porém para o Éter Etílico, observou-se o

deslocamento e alargamento do pico de absorção, ou seja, ocorreu o processo de fusão [54].

Para Gao *et al.*, a relação ideal de agente entre transferência de fase e Ag (0) é 2:1, pois, o estabilizante utilizado em seu estudo possui dois grupos amino, os quais promovem uma camada protetora mais efetiva [24]. No entanto, ao empregar a oleilamina (que possui somente um grupo amino), para Éter Etílico, a relação ideal é de 10:1.

O comportamento observado com o emprego de oleilamina em excesso em Éter Etílico foi de acordo com o esperado na literatura [24]. Não houve uma extração efetiva, provavelmente devido à formação de múltiplas camadas de estabilizante. Com isso, os grupos amino tornaram as AgNPs solúveis em meio aquoso novamente, como mostrado na Figura 6 [24].

No entanto, com oleilamina em excesso para Tolueno o comportamento foi oposto, houve extração de uma maior quantidade de partículas. Porém, após algum tempo as AgNPs começam a depositar nas paredes do recipiente de vidro, confirmando sua instabilidade. Desta maneira a relação de transferência de fase ideal em Tolueno é 10:1. Não foram realizados estudos que justifiquem a discrepância para com os resultados obtidos na literatura.

Em relação aos solventes utilizados, a presença do oxigênio na estrutura do Éter Etílico provavelmente contribui para a eficiência da extração. No caso do Tolueno, é observada uma maior dificuldade na transferência das AgNPs em meio aquoso para meio orgânico apesar de haver uma maior extração de partículas quando utilizada uma proporção de 100 : 1 de oleilamina e prata, respectivamente.

Com a evaporação do solvente orgânico, as AgNPs formam um composto sólido que pode ser solubilizado novamente nos mesmos ou em outros solventes orgânicos. Testes de solubilidade foram realizados para os seguintes solventes: Tolueno, Clorofórmio, Éter Etílico, Etanol e Acetona. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 22.

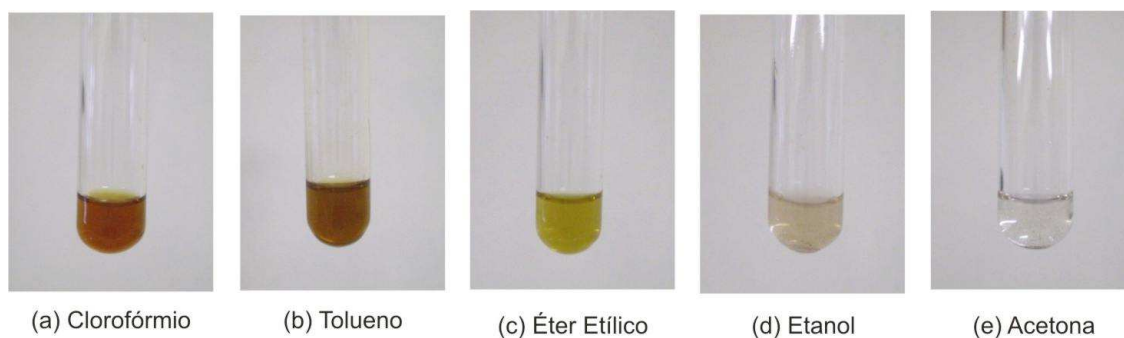


Figura 22: Teste solubilidade das AgNPs em vários solventes.

Com este teste de solubilidade percebeu-se que, a oleilamina conferiu uma característica hidrofóbica às AgNPs, impedindo sua solubilidade em solventes mais polares.

5.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET para AgNPs em meio aquoso apresentam partículas de diversos tamanhos e muito próximas, tornando-as mais susceptíveis a processos de coalescência e fusão. Estudos anteriores mostraram que a distribuição de tamanhos das partículas de prata está em torno de 15 nm [3]. A Figura 23 apresenta as análises de MET para AgNPs em meio aquoso.

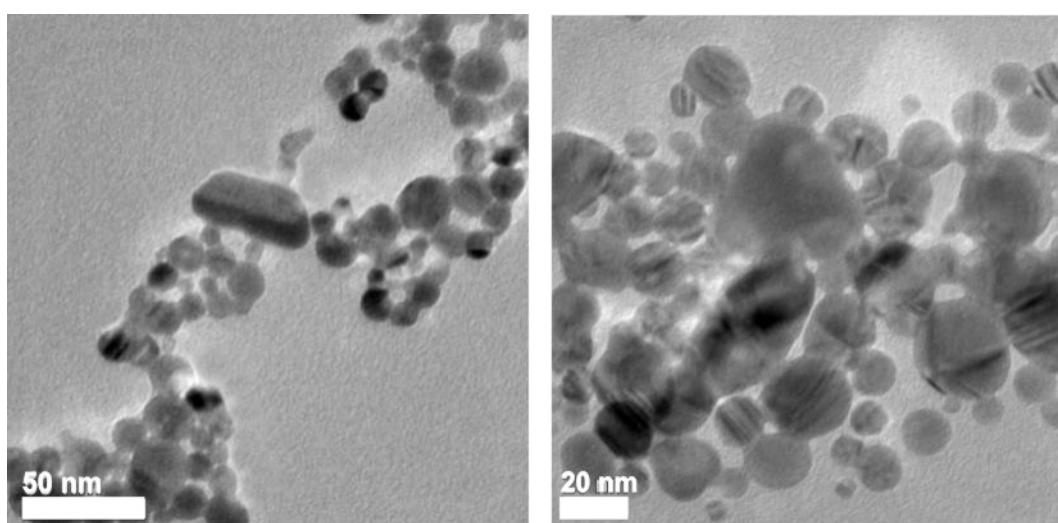


Figura 23: Micrografias de MET de AgNPs em meio aquoso.

Para as amostras de AgNPs extraídas para solvente orgânico, foi observada a presença de partículas esféricas, porém mais dispersas que na fase aquosa e com predominância de partículas com diâmetro em torno de 15 nm. Como apresentado na Figura 24.

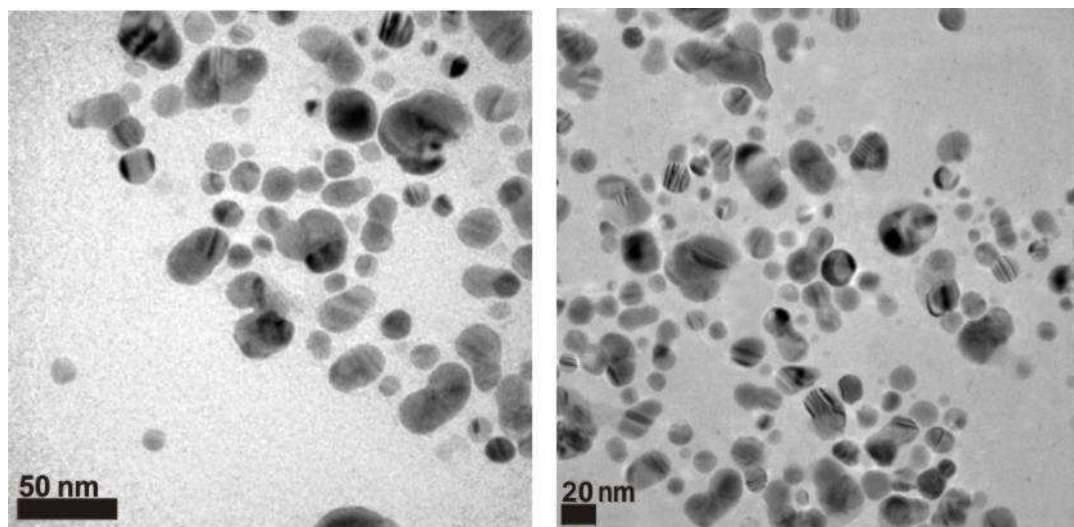


Figura 24: Micrografias de MET de AgNPs em tolueno.

As imagens das Figuras 23 e 24 apresentam franjas causadas provavelmente ou pela interferência construtiva e destrutiva do feixe de elétrons ou pela luz. O estabilizante usado na transferência de fase interage apenas com as partículas mais estáveis. Essa técnica pode ser utilizada também como um método de seleção das partículas de AgNPs em emulsão aquosa estabilizadas por citrato. Não pode ser realizada a análise de MET para as AgNPs extraídas para Éter Etílico, por ser um solvente com propriedades físicas inadequadas para o bom funcionamento do equipamento.

Para comprovar que as nanopartículas observadas no MET são realmente de prata, além da análise de UV-vis, pode ser feita também uma análise elementar de EDX.

A análise de EDX na amostra de AgNPs em emulsão aquosa, primeiramente mostrou traços de cobre e carbono, materiais nos quais as grades usadas para as análises são fabricadas. Em segundo lugar, são observados traços característicos para prata, comprovando a existência de AgNPs e também de boro, confirmando vestígios de agente redutor utilizado

para a síntese das AgNPs. A Figura 25 apresenta a análise EDX feita para AgNPs em meio aquoso.

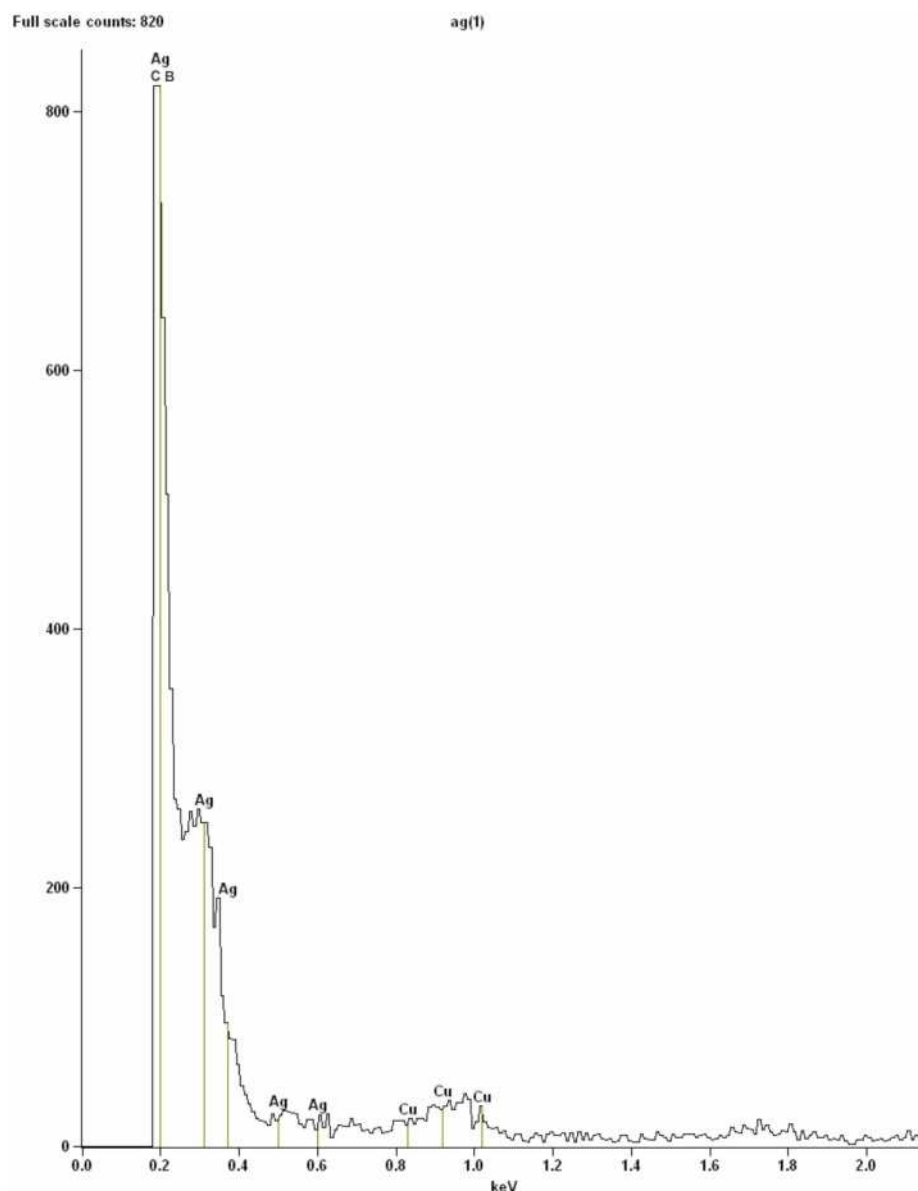


Figura 25: Análise de EDX de AgNPs em meio aquoso.

5.3 Borracha de silicone com *trans*-[RuCl₂(vpy)₄]

Os elastômeros com o complexo de rutênio e impregnados com AgNPs orgânicas foram caracterizados por TGA e foram feitos também estudos

microbiológicos para comprovar o efeito antimicrobiano dos materiais estudados.

A polimerização do monômero *trans*-[RuCl₂(vpy)₄], não é observada, visto que em testes de solubilidade realizados com solventes orgânicos o monômero é retirado do material.

5.3.1 Análises termogravimétricas (TGA)

A Figura 27 (a) mostra a curva termogravimétrica para a borracha de silicone pura, para a borracha com o complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] e para a borracha impregnada com AgNPs e com o complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄].

Pode ser visto que para a borracha de silicone pura a decomposição está em cerca de 260 °C com o primeiro pico de perda em 420 °C causado pela perda de água referente ao alumínio triidratado (ATH), que é adicionado a borracha de silicone para conferir uma maior resistência mecânica e ao intemperismo [55,56]. O segundo pico ocorre na faixa de temperatura de 550°C e pode ser causado pelas cadeias laterais e de silicone (O-Si-O) que foram liberados pela queima, corroborando com os dados encontrados na literatura [55]. A Figura 26 mostra a reação de degradação que ocorre com a borracha de silicone no estudo de Salam *et al.* (2000) [55].

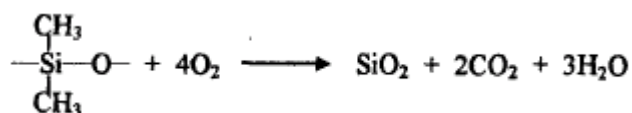


Figura 26: Reação de degradação da borracha de silicone [55].

Quando o complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] esta presente na amostra de borracha de silicone são observados dois estágios de degradação, apresentados mais claramente nas curvas termogravimétricas derivadas, mostradas na Figura 27 (b). O primeiro estágio provavelmente se refere ao complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄], pois tal pico não esta presente na amostra de borracha de silicone pura.

A temperatura de degradação da amostra de borracha de silicone com o complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] é maior que para a borracha de silicone pura,

isso indica que o material contendo o complexo é termicamente mais estável. E com a adição de AgNPs a estabilidade térmica do material em estudo volta a diminuir

A borracha de silicone pura mostrou resíduo de aproximadamente 24%. Para a amostra contendo o complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] os resíduos aumentam em aproximadamente 10%. Já para a amostra contendo AgNPs o resíduo formado é menor, 30%.

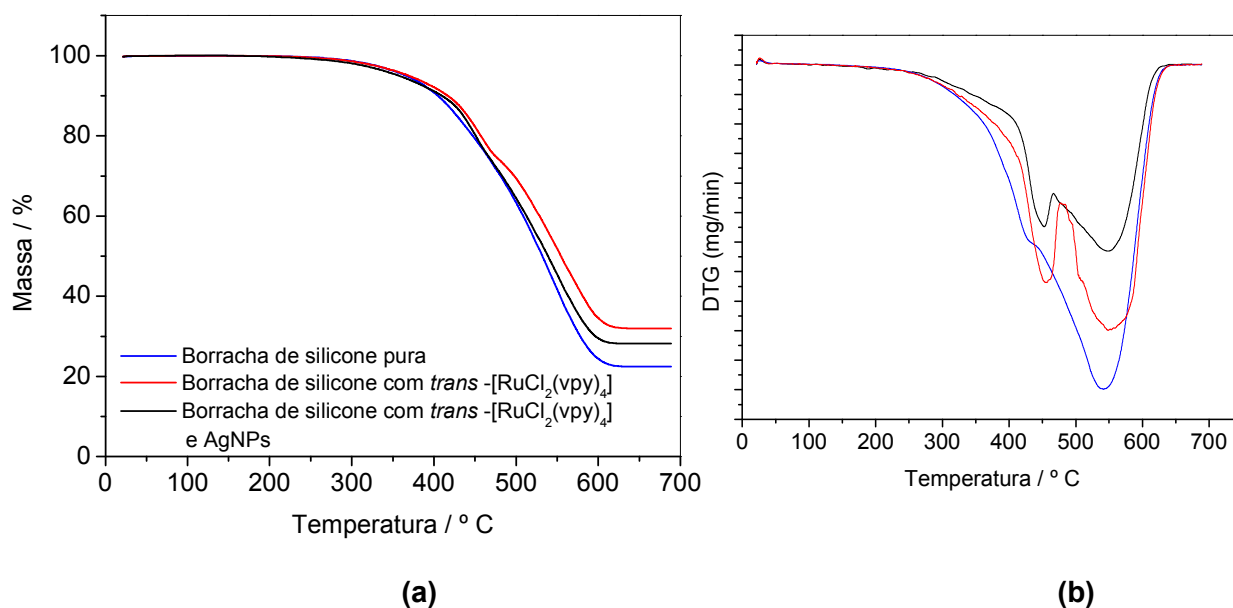


Figura 27: (a) Curvas termogravimétricas e (b) – Derivadas primeiras das curvas termogravimétricas para borracha de silicone pura, borracha de silicone com complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] e borracha de silicone com complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] e AgNPs.

5.3.2 Estudos microbiológicos

A análise dos resultados é feita a partir do diâmetro do halo de inibição que a amostra apresenta na placa de petri contendo as colônias de bactérias. Quanto maior for o tamanho do halo, maior seu efeito antimicrobiano. Para certificar que o teste seguiu um padrão, é feito um teste positivo com o antibiótico Ceftriaxone, onde se mede o seu halo, que deve seguir um padrão normatizado.

Foram analisadas as amostras de borracha de silicone, bem como as borrachas de silicone contendo o complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] e contendo

também a prata. Como resultado, as amostras de borracha de silicone (com e sem o complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄]) não apresentaram halo de inibição.

A Figura 28 apresenta os resultados para o teste microbiológico das borrachas de silicone contendo o complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] e AgNPs extraídas em meio orgânico. Para o microorganismo *S. aureus* ATCC 6538 observou-se a presença de um halo de inibição de 11 mm e o microorganismo *E. coli* ATCC 25922 apresentou a ausência de crescimento bacteriano próximo à superfície da amostra.

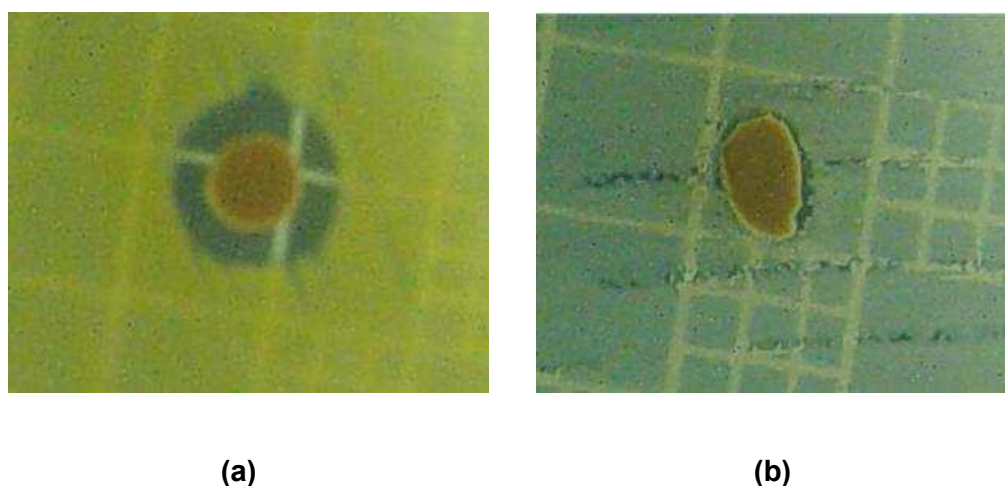
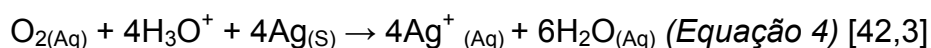


Figura 28: Teste microbiológico com borracha de silicone contendo o complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] e impregnadas com AgNPs, usando os microorganismos *S. aureus* ATCC 6538 em (a) e *E. coli* ATCC 25922 em (b).

De acordo com a literatura a prata só apresenta propriedades anti-sépticas quando se encontra no estado oxidado e ocorre através do mecanismo descrito na Equação 4.



Os íons prata se ligam fortemente a grupamentos contendo enxofre, oxigênio e nitrogênio, atuando assim sobre o DNA, inibindo também processos de transporte, interagindo em processos de oxidação celular e por fim causando a morte do microorganismo [42,3].

6. CONCLUSÃO

As AgNPs em meio aquoso e orgânico foram monitoradas por espectroscopia UV-Vis e suas dimensões aproximadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão – MET.

Foi comprovada a dependência da quantidade de agente de transferência de fase necessária para se proceder uma extração eficiente em relação a quantidade de prata. Os estudos realizados mostraram que a relação molar 10 : 1 de agente de transferência de fase : Ag (0) é a mais efetiva para a extração de AgNPs do meio aquoso.

Os estudos termogravimétricos mostraram que a temperatura de degradação da amostra de borracha de silicone com o complexo *trans*-[RuCl₂(vpy)₄] é maior que para a borracha de silicone pura, isso indica que o material contendo o complexo é termicamente mais estável. E com a adição de AgNPs a estabilidade térmica do material em estudo volta a diminuir.

Já os estudos microbiológicos mostraram um halo inibitório do polímero impregnado com prata na placa de microcultivo, confirmando a propriedade antimicrobiana do novo material.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAKI, K. – *Estratégia supramolecular para nanotecnologia*, **Química. Nova**, v. 30, n. 6, 1484-1490, 2007.
2. SUZANO PETROQUÍMICA – *Nanotecnologia*. Disponível em: <www.suzanopetroquimica.com.br/avitacontent_dbfiles/ADAFFA61-E66C-FCD5-E304F60BA6DDC0F2.arquivo.pdf>. Acesso em 12/01/2008.
3. OLIVEIRA, E. M. N de – *Síntese e caracterização do Poli-{trans- [Ru Cl₂(Vpy)₄]-estireno-divinilbenzeno} impregnado com nanopartículas de prata e avaliação de suas propriedades anti-sépticas*, **Trabalho de Conclusão de Curso** – CFM – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
4. SANTANA, A. L. – *Complexos formados entre Poli (4-vinilpiridina) e sais de cobre (II): Propriedades térmicas, espectroscópicas e eletroquímicas*, **Dissertação de Mestrado** – CFM – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
5. YOON, K.; BYEON, J. H.; PARK, J.; HWANG, J. – *Susceptibility constants of Escherichia coli and Bacillus subtilis to silver and copper nanoparticles*, **Science of the Total Environment**, v.373, 572–575, 2007.
6. SEGATTO, C. – "O nanomundo de cada dia", **Revista Época**, n. 397, p. 26-31, 26.12.05.
7. FAPESP – *Nanotecnologia: Múltiplas utilidades*. Disponível em: <www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=3264&bd=1&pg=2&lg=>>. Acesso em 08/02/2008.
8. DROBNE, D. – *Nanotoxicology for safe and sustainable nanotechnology*, **Arh Hig Rada Toksikol**, v. 58; 471-478, 2007.
9. KHANNA, P. K.; GAIKWAD, S.; ADHYAPAK, P. V.; SINGH, N.; MARIMUTHU, R. – *Synthesis and characterization of copper nanoparticles*, **Materials Letters**, v. 61, 4711-4714, 2007.

10. ZHANG, X.; YIN, H.; CHENG, X.; HU, H.; YU, Q.; WANG, A. – *Effects of various polyoxyethylene sorbitan monoils (Tweens) and sodium dodecyl sulfate on reflux synthesis of copper nanoparticles*, **Materials Research Bulletin**, v.41, 2041–2048, 2006.
11. SHARMA, G. – *Generation of metal nanoparticles in spherical polyelectrolyte brushes and their application in heterogeneous catalysis*, **Dissertation** – Aus Nasik, Indien Bayreuth, 2005.
12. WANG, H.; HUANG, Y.; TAN, Z.; HU, X. – *Fabrication and characterization of copper nanoparticle thin-films and the electrocatalytic behavior*. **Analytica Chimica Acta**, v.526, 13–17, 2004.
13. KLABUNDE, K. J. – **Nanoscale materials in chemistry**, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
14. OLIVEIRA, M. M. – *Nanopartículas de Prata e seus Nanocompósitos com Polianilina: Síntese, Caracterização e Propriedades*, **Tese de Doutorado** – UFPR – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
15. SEGALA, K. – *Estudo da ação antimicrobiana em diferentes compósitos impregnados com nanopartículas de prata*. **Exame de Qualificação** – CFM – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
16. KELLY, K. L.; CORONADO, E.; ZHAO, L. L.; SCHATZ, G. C. – *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric*, **Journal of Physical Chemistry**, v.107, 668-677, 2003.
17. CREIGHTON, J. A.; EADONT, D. G. – *Ultraviolet-Visible Absorption Spectra of the Colloidal Metallic Elements*. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v.87(24), 3881-3891, 1991.
18. SLISTAN-GRIJALVA, A.; HERRERA-URBINA, R.; RIVAS-SILVA, J. F.; VALOS-BORJA, M. A.; CASTILLÓN-BARRAZA, F. F.; POSADA-AMARILLAS, A. – *Assessment of growth of silver nanoparticles synthesized from an ethylene glycol–silver nitrate–polyvinylpyrrolidone solution*, **Physica E**, v.25, 438–448, 2005.
19. CHO, K.; PARK, J.; OSAKA, T. – *The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient*. **Electrochimica Acta**, v. 51, 956–960, 2005.

20. PILLAI, Z. S.; KAMAT, P. V. – *What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method?*, **Journal of Physical Chemistry**, v.108, 945-951, 2004.
21. JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. – *Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio*. **Chem. Commun**, 617–618, 2001.
22. ROCHA, T. C. R.; WINNISCHOFER, H; WESTPHAL, E.; ZANCHET, D. *Formation kinetics of silver triangular nanoplates*. **Journal of Physical Chemistry**, v.111, n.7, 2885-2891, 2007.
23. YU, D.; LIN, W.; LIN, C.; CHANG, L.; YANG, M. – *An in situ reduction method for preparing silver/poly(vinyl alcohol) nanocomposite as surface-enhanced Raman scattering (SERS)-active substrates*, **Materials Chemistry and Physics**, v.101, 93–98, 2007.
24. GAO, N.; DONG, J.; ZHANG, H.; ZHOU, X.; ZHANG, G.; EASTOE, J. – *Application of a multi-dentate amphiphilic compound to transfer silver nanoparticles into an organic solvent*. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.304, 388–393, 2006.
25. ZHAO, S.; CHEN, S.; LI, D.; MA, H. – *Phase transfer of Ag nanoparticles by help of centrifugation*. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 242, 145–149, 2004.
26. CHIAVERINI, Vicente – **Tecnologia Mecânica**, 2. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1986.
27. AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. – *Nanocomposite Science and Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, 2003.
28. ESTEVES, A. C. C.; BARROS, A.; TRINDADE, T. – *Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos*. **Quim. Nova**, v.27, n. 5, 798-806, 2004.
29. AGNELLI, J. A. M. – **Curso de especialização em engenharia de polímeros**, UFSCar.
30. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. – **Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**, Rio de Janeiro: e-papers, 2001.

31. ALFREY, T.; GURNEE, E. F. – **Polímeros orgânicos**, São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1971.
32. NAVARRO, R. F. – **Materiais e ambiente**, João Pessoa: Editora universitária/UFPB, 2001.
33. MANO, E. B. – **Introdução a polímeros**, São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1985.
34. CANEVAROLO Jr., S. V. – **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
35. GOODMAN, S.. H. – **Handbook of thermoset plastics**, 2. ed. USA: Noyes Publications, 1986.
36. AZON – *Silicone Rubber*. Disponível em: <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=920>. Acesso em 05/05/2008.
37. DIEZ, S. G. – *La tecnologia de los elastômeros RTV (Vulcanización a Temperatura Ambiente) y su aplicación em la escultura*, **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v.7, n.2, 2006.
38. PAULA, M. M. S. – *Preparação e caracterização físico-química de eletrodos inertes e sinterizados, modificados por polímeros redox, empregando técnicas eletroquímicas*, **Tese de Doutorado** – CFM – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.
39. PAULA, M. M. S.; MORAES, V. N.; MOCELLIN, F.; FRANCO, C. V. - *Electroreductive deposition of polymeric coatings having Rull redox centers on Pt, Pd and sintered Fe-(5-10)%Ni electrodes*, **J. Mater. Chem.**, v.8, n.9, 2049-2054, 1998.
40. SEGALA, K.; DUTRA, R. L. ; OLIVEIRA, E. M. N. de; ROSSI, L. M.; PAULA, M. M. S; FRANCO, C.V. - *Characterization of poly-{trans-[RuCl₂(vpy)₄] - styrene- 4-vinylpyridine} impregnated with silver nanoparticles in non aqueous medium*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.17, n. 8, p.1679-1682, 2006.
41. DUTRA, R. L.; SEGALA, K.; OLIVEIRA, E. M. N. de; SOUZA, E. P. de; ROSSI, L.; MATOS, J. R.; NODA, L. K.; PAULA, M. M. S; FRANCO, C.V. – *Preparation and Characterization of the Novels Terpolymers of Poly-{trans-[RuCl₂(vpy)₄]-styrenedivinylbenzene} and Styrene-*

divinylbenzene-vinylpyridine impregnated with Silver Nanoparticles. Polymer Bulletin, 2008, on line version.

42. PAKUSZEWSKI, G. – *Síntese e estudo da impregnação e eficiência das nanopartículas de prata como agentes bactericidas em malhas, Trabalho de Conclusão de Curso* – CFM – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
43. LI, D.; CHEN, S.; ZHAO, S.; HOU, X., MA, H.; YANG, X. – *A study of phase transfer processes of Ag nanoparticles, Applied Surface Science* v.200, 62-67, 2002.
44. LEITE, M. S. – *Diferenças Estruturais em Nanopartículas de Ag e Au Coloidais, Dissertação de Mestrado* – Unicamp – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
45. BAUER, A.W. *et al.* – *Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. American Journal of Clinical Pathology*, v.45, n.4, p.493-496, 1966.
46. LÓPEZ-SANDOVAL, H. *et al.* – *Synthesis, structure and biological activities of cobalt (II) and zinc (II) coordination compounds with 2-benzimidazole derivatives. Journal of Inorganic Biochemistry*, v.102, n.5-6, p.1267-1276, 2008.
47. YILDIRIM, L. T. *et al.* – *Synthesis, crystal structure and biological activity of two new heterotrinnuclear thiocyanato bridged Cu (II) – Hg (II) – Cu (II) complexes. Polyhedron*, v.26, n.15-20, p.4187-4194, 2007.
48. KURTARAN, R. *et al.* – *Synthesis, characterization, crystal structure and biological activity of a novel heterotetranuclear complex: [NiLPb(SCN)₂(DMF)(H₂O)]₂, bis-[[I-N,NO-bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato-aqua-nickel(II)](thiocyanato)(I-thiocyanato) (I-N,NO-dimethylformamide)lead(II)]}. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v.99, n.10, p.1937-1944, 2005.*
49. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. – **Princípios de análise instrumental**, 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
50. DEGEO - *Energy Dispersive X-Ray. Disponível em:* <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em: 01/7/2008.

51. WIKIPEDIA – Citrate. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Citrate>>. Acesso em 05/05/2008.
52. CHEMICALAND21 – Oleylamine. Disponível em: <http://www.chemicaland21.com/specialtychem/perchem/OLEYLAMINE.htm>>. Acesso em 05/05/2008.
53. YANG, J.; LEE, J. Y.; DEIVARAJ, T. C.; TOO, H. – *A highly efficient phase transfer method for preparing alkylamine-stabilized Ru, Pt, and Au nanoparticles*, **Journal of Colloid and Interface Science** 277, p.95–99, 2004.
54. BONIFÁCIO, L. da S. – *Processos de agregação e fusão de nanopartículas de ouro: Uma abordagem química*, **Dissertação de Mestrado** – USP – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
55. SALAM; SIRAIT, K. T.; SUWARNO – *Evaluation of surface degradation of silicone rubber under natural tropical aging using thermogravimetric and termomecemnical analysis*, Proceedings of The 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, China, 2000.
56. PASAND, M; JAHROMI, A. N.; HAG, A. H.; JAYARAM, S. H. – *Comparison of Available Silicone Rubber Coatings for High Voltage Applications*. **International Journal of Emerging Electric Power Systems**, v.9, Iss. 1, Art. 1, 2008.